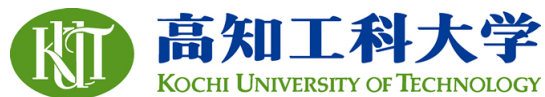


Kochi University of Technology Academic Resource Repository

Title	グラフト重合による木質系材料の活用
Author(s)	濱田, 和秀
Citation	高知工科大学, 博士論文.
Date of issue	2002-03
URL	http://hdl.handle.net/10173/228
Rights	
Text version	author



Kochi, JAPAN

<http://kutarr.lib.kochi-tech.ac.jp/dspace/>

グラフト重合による木質系材料の活用

2 0 0 2 年 3 月

濱 田 和 秀

目次

第1章 序論

1. 1. はじめに	1
1. 2. セルロースへのグラフト重合	2
1. 3. 従来の技術に対する本論文の位置づけ	4
1. 4. 本論文の各章の内容	6

第2章 パルプへのメタクリル酸メチルのグラフト重合

2. 1. はじめに	8
2. 2. 実験方法	8
2. 2. 1. 材料、試薬	8
2. 2. 2. グラフト重合	8
2. 2. 2. 1. パルプへの MMA のグラフト重合	9
2. 2. 2. 2. パルプへの MMA と BA のグラフト共重合	9
2. 2. 2. 3. MMA グラフト重合パルプ製造の大型化	9
2. 2. 2. 4. パルプ以外の物質への MMA のグラフト重合	9
2. 3. 結果と考察	10
2. 3. 1. パルプへの MMA のグラフト重合	10
2. 3. 2. パルプへの MMA と BA のグラフト共重合	15
2. 3. 3. MMA グラフト重合パルプ製造の大型化	17
2. 3. 4. パルプ以外の物質への MMA のグラフト重合	17
2. 4. まとめ	17
2. 5. 参考文献	18

第3章 木材へのメタクリル酸メチルのグラフト重合

3.1. はじめに	19
3.2. 実験	20
3.2.1. 原料、試薬	20
3.2.2. 木粉の前処理	20
3.2.2.1. 脱リグニンおよび脱着色成分処理	20
3.2.2.2. ヘキサメチレンテトラミンによる前処理	20
3.2.2.3. グルタルアルデヒドによる前処理	20
3.2.2.4. ラジカル発生剤による前処理	20
3.2.3. セリウム塩を用いたグラフト重合	21
3.2.3.1. スギ木粉、脱リグニンおよび脱着色成分処理 した木粉およびヘキサメチレンテトラミン前 処理をほどこしたスギ木粉	21
3.2.3.2. グルタルアルデヒドによって処理した木粉	21
3.2.3.3. グラフト体の赤外吸収スペクトル、灰分測定	21
3.3. 結果と考察	22
3.3.1. 木材のグラフト重合反応性	22
3.3.2. 木材とヘキサメチレンテトラミンの反応物のグラフト重合	23
3.3.2.1. 木材とヘキサメチレンテトラミンの反応	23
3.3.2.2. 木材とヘキサメチレンテトラミンとの反応 物の MMA グラフト重合	25
3.3.2.3. グルタルアルデヒド添加による木材の MMA グラフト重合	27
3.4. まとめ	31
3.5. 参考文献	32

第4章 メタクリル酸メチルグラフト重合セルロースの特性

4.1. はじめに	33
4.2. 実験方法	33

4 . 2 . 1 . MMA グラフトパルプの熱成形	33
4 . 2 . 2 . 育苗用ポットの成形	33
4 . 2 . 3 . 成形体の物性評価試験	33
4 . 2 . 3 . 1 . 強度試験	33
4 . 2 . 3 . 2 . 熱特性	34
4 . 2 . 3 . 3 . 生崩解性試験	34
4 . 3 . 結果と考察	34
4 . 3 . 1 . MMA グラフトパルプの熱成形体の強度特性	36
4 . 3 . 2 . 育苗用ポットの成形	35
4 . 3 . 3 . 熱特性	36
4 . 3 . 4 . 生崩解性	37
4 . 4 . まとめ	38

第5章 メタクリル酸メチルグラフト木材成形体の物性

5 . 1 . はじめに	40
5 . 2 . 実験	40
5 . 2 . 1 . 材料	40
5 . 2 . 2 . 熱成形	40
5 . 2 . 3 . 試験方法	41
5 . 3 . 結果及び考察	42
5 . 3 . 1 . 熱成形性および加工性	42
5 . 3 . 2 . 曲げ強さと比重	42
5 . 3 . 3 . 吸水率	45
5 . 3 . 4 . 寸法安定性および吸放湿特性	47
5 . 3 . 5 . 熱特性	49
5 . 4 . まとめ	50
5 . 5 . 参考文献	50

第6章 縮合反応による木材とメチルメタクレート誘導体の反応

6 . 1 . はじめに	51
--------------	----

6.2.実験	51
6.2.1.原料、試薬	51
6.2.2.ポリマーの合成	51
6.2.3.木材とポリマーの反応	52
6.2.4.熱成形	52
6.2.5.試験方法	52
6.3.結果と考察	53
6.3.1.ポリマーの合成および木材との反応	53
6.3.2.曲げ強さ	53
6.3.3.吸水率	57
6.4.まとめ	57
 第7章 セルロースを出発原料とした凝集剤の開発	
7.1.はじめに	58
7.2.実験	58
7.2.1.セルロースに官能基の導入	58
7.2.1.1.材料、試薬	58
7.2.1.2.アクリルアミド重合セルロースの合成	59
7.2.1.3.セルロースへのカチオン性の付与	59
7.2.2.ろ過性能試験	60
7.3.結果および考察	61
7.3.1.アクリルアミド重合セルロースの合成	61
7.3.2.セルロースへのカチオン性の付与	63
7.3.3.製紙スラッジを用いたアクリルアミド重合セル ロースの合成	64
7.3.4.ろ過試験	65
7.4.まとめ	66
7.5.参考文献	67

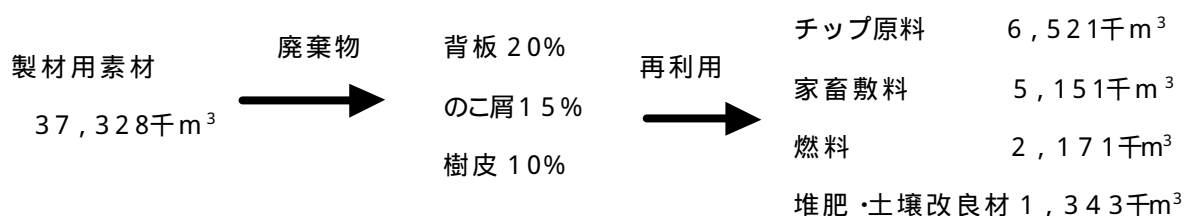
補1章	メタクリル酸メチル重合セルロースの紙への応用	68
補2章	グラフト反応用水のリサイクル性	71
補3章	スギ抽出物のラジカル消去能	73
第8章	結論	76
	謝辞	80

第1章 序論

1.1 はじめに

木材は再生可能な資源であり、かつ条件によって生分解性も併せ持ち、また通気性、断熱性に優れ、従来構造材料などに広く使用されてきた。他面、寸法安定性、耐火性が悪く、また産生された一部しか利用できず、鋸屑や建築廃材などの未利用の資源も多く副製するなどの問題をかかえた資源でもある。事実、山から出る素材のうち70%が廃棄・焼却されていると言われている。また、製材用素材で利用できる部分は55%しかなく45%は背板、のこ屑として廃棄されている。廃棄される部分で工業原料として再利用されるのはチップ原料としてパルプに再利用されているにすぎなく、他の再利用用途は家畜敷料、燃料などである。図1-1に製材用素材の廃棄量と再利用状況を示した。

図1-1 製材用素材の廃棄および再利用状況



木質系廃棄物の再利用をする場合、木材に新しい機能を付与し、木材の持っている特徴と組み合わせることにより新しい用途が開けてくる。木質系材料に熱成形性を与えると、木質系材料の持っている断熱、調湿等の機能を残しながら成形性を向上させ得る可能性があり、ボード等に利用可能になる。また、セルローズにアクリルアミドやイオン性基を導入すると、新しい考えによる不均一な凝集剤を調製できる。この不均一系凝集剤はセルローズ骨格を有しているため、凝集ケーキに空隙が保持でき、排水処理において迅速なる過が可能になると期待される。

木材に新しい機能を補う方法としてポリマーとの化学結合によるハイブリッド化を考えた。このハイブリッド化の方法、ハイブリッド化の原料を選択する際に、木質材料の持っている性質を保持し、ポリマーを容易に使用後の製品から回収できること等の条件を考慮した。その結果、木質系にセルロース(パルプ)とスギ木粉を選び、ポリマー材料としては熱分解により原料モノマーを回収できる唯一の高分子材料であるポリアクリル酸メチル系の材料を選定した。また、付加反応系としては水系でのグラフト反応および、反応性ポリマーエマルジョンを用いる方法を選定した。

1.2. セルロースへのグラフト重合

セルロースを構成しているグルコース構造中には側鎖に $-\text{CH}_2\text{OH}$ 構造を有している。この構造に注目し、ビニル化合物をグラフト重合の手法で付加した。4 価のセリウム塩はアルコール、アルデヒド等の 位のプロトンを引き抜きラジカル重合でビニル化合物をグラフト重合させることが知られている。ホモポリマ - は、生成するとしても副反応によるものであり、通常は無視できるほどである。

セルロースとメタクリル酸メチルとの Ce^{4+} によるグラフト重合の反応を図 1-2 に示した。ビニルモノマーにメタクリル酸メチル以

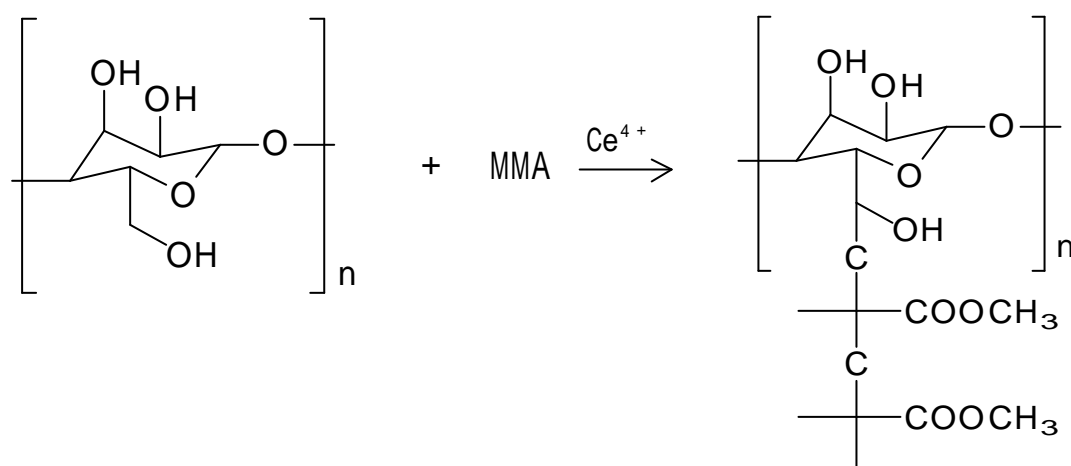


図 1-2 Ce^{4+} によるセルロースへの MMA のグラフト重合

外のアクリルアミド、アクリルニトリルを用いても同様に反応する。

反応性ポリマーによるセルロースの反応式を図 1-3 に示した。メタクリル酸グリシジル、メタクリル酸メチル、アクリル酸ブチルより調製したエマルジョンポリマーは、骨格中にメタクリル酸グリシジルに由来するエポキシ基を持っており、エポキシ基の開環反応によりセルロースにグラフトする。セルロースにイオン性基を付加する場合にもこの方法が利用でき、2,3 - エポキシプロピルトリメチルアンモニウムクロライドをセルロースあるいはリグニンに付加させ 4 級アミンを導入することができる。

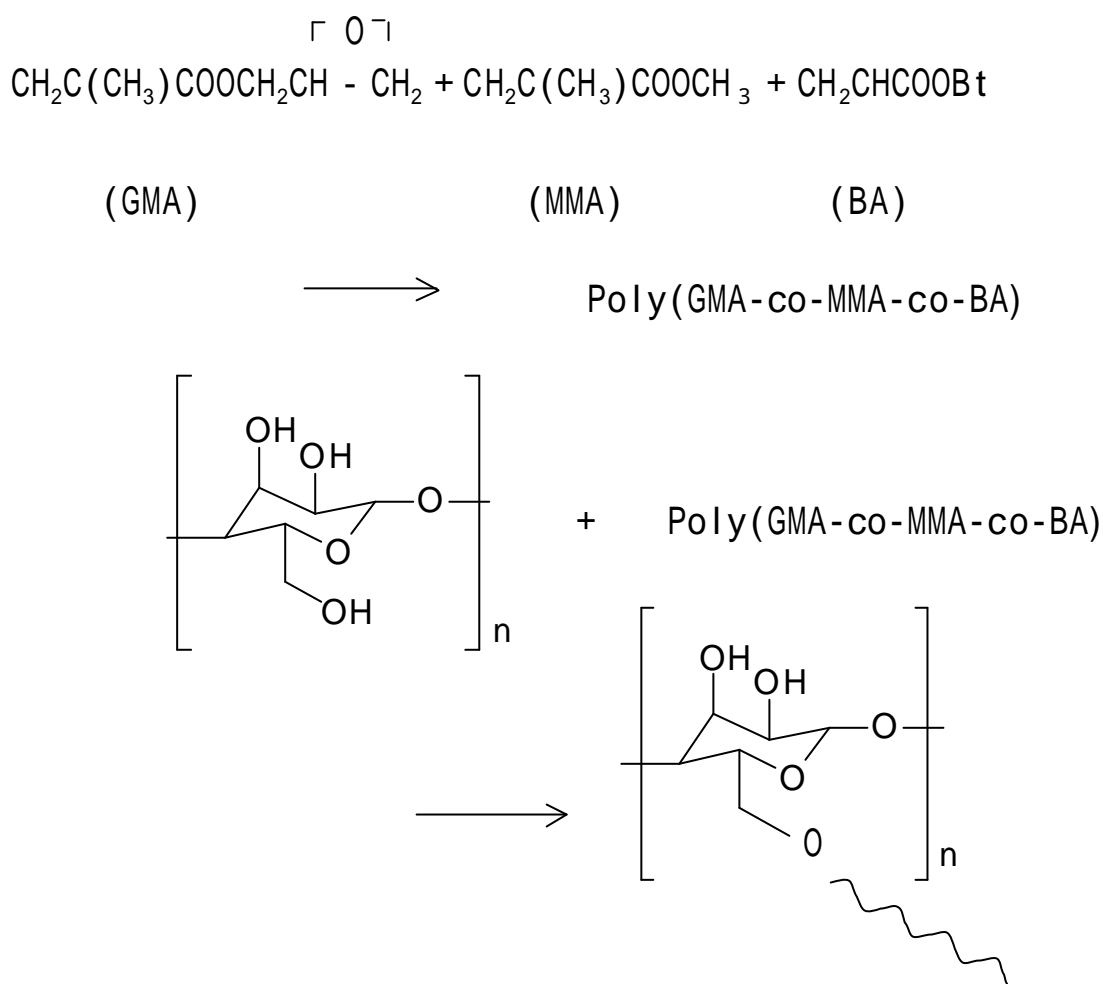


図 1-3 反応性ポリマーによるセルロースへのグラフト

1.3. 従来の技術に対する本論文の位置づけ

セルロースに熱成形性を与える方法として、わずかにセルロースのニトロ化が知られているが、通常のセルロース側鎖の化学修飾では、カルボキシメチルセルロース、アセチルセルロース等のように、セルロースに各種溶媒への溶解性を与えるにすぎない。

ここでは、セルロースの分子全体を修飾せず、繊維の一部に溶解性、融解性を与え、繊維組織は保存したまま、溶媒への分散あるいは熱成形可能な材料に変えることを考えた。具体的には、セルロース繊維組織の一部に重合によって高分子物質を導入する方法を採用した。この目的のためには、ビニル化合物のグラフト反応が簡便であると考えられる。セルロースに対しては、グルコースユニット中の一級水酸基の1位水素を、 Ce^{4+} によって引き抜き、ラジカルを発生させて利用する方法が優れていると考えられる。この方法では、分散剤として水を用いることができ、ホモポリマーは生成せず、また反応に用いた水は再使用可能で、ほとんどクロースした系での反応が実施できる可能性がある。

グラフトさせる主モノマーとしてメチルメタクリレートを選んだ。ほぼ100%グラフト可能であり、熱分解によって90%以上回収でき、かつ、他の多くのモノマーと共重合性が良いため生成グラフト化合物の性質（軟化温度、親溶媒性等）を容易に変えることができるためである。

木材とプラスチックの複合体は、多く研究されている。木材にメタクリル酸メチルを含浸・硬化させ複合させる方法、木材とプラスチックを混合し熱成形し木材プラスチック複合体を作る方法などが代表的なものである。さらに、白石や松田らが研究しているように木材細胞壁を構成している成分を変性してプラスチックと複合させる方法もあり、木粉をエステル化すると熱可塑性になり熱可塑性樹脂と混練・複合が容易になることなどが明らかにされている。しかし、多くの研究は木材と熱可塑性樹脂の混合であり、木材構造中に熱可塑性の要素を意図的に導入した例はない。木材に化学反応によりこ

の要素を導入する場合、木材の成分が単一ではなく、セルロース以外にヘミセルロース、リグニンなど性質の異なる多くの物質を含んでいる。このセルロース以外の成分が化学反応を阻害することが考えられる。天然繊維であるジュートへの Ce^{4+} によるビニル化合物のグラフト重合においても直接グラフト重合は行なえず、前処理としてアルカリによる蒸解を行ってリグニンを除いている。このような前処理を行うと木材の持っている特徴がなくなり、セルロースへのグラフト重合と同じになる。また、木材からセルロースを得る際のコストの嵩上げ、環境破壊につながるという問題が生じる。

本論文では、木材構造を壊さず全ての要素を利用する処理方法を検討し、 Ce^{4+} によるビニル化合物のグラフト重合を行った。また、木材と反応する官能基を導入したポリマーを設計、調製し、木材とプラスチックのハイブリッド化を行った。本研究で採用した方法を使い木材とプラスチックを複合させた材料は、木材とプラスチックが化学的に結合し、しかも木材形質を保たせるものであり、軽く通気性に富む木材と構造強度をもつプラスチックの特性が相補的に現れるものと期待できる。

産業排水処理施設で発生する汚泥は、そのままでは脱水することができず、高分子凝集剤を添加してフィルタープレスなどの脱水機で処理されている。主に使われている高分子凝集剤としてはポリアクリルアミドがあるが、その持っている粘ちょう性からポリアクリルアミドを使うと、ろ過速度が遅い、脱水ケーキの含水量が多い欠点がある。そこで、セルロースの構造に着目し、セルロースにグラフト重合の手法でアミド基を導入して凝集剤の開発を試みた。セルロースに凝集効果のあるアクリルアミドを化学的に結合させた例はなく、脱水ケーキの含水率を下げる目的でセルロース誘導体と高分子凝集剤とを組み合わせる使用が試みられているだけであり、セルロース誘導体としてはカチオン化ヒドロキシエチルセルロースやカルボメチルセルロースなどが使われている。本研究では、セルロース骨格を崩すことなくアミド基やアミノ基を導入し、高分子凝

集剤を併用しなくても凝集沈殿物と水との分離を容易に行え、迅速に処理できる凝集剤を開発することを目的とした。

1.4. 本論文の各章の内容

第1章は序論である。

第2章では

Ce^{4+} によるセルロース（パルプ）へのメタクリル酸メチルおよびアクリル酸ブチルのグラフト重合について検討した。

第3章では

木材中に含まれるラジカル反応禁止物質の影響を除くためアミン、アルデヒド化合物で木材を化学修飾した後、木材へ Ce^{4+} によってメタクリル酸メチルのグラフト重合することを検討した。

第4章では

第2章で作成したメタクリル酸メチルをグラフト重合したセルロースから、熱成形体を作成し強度等の物性について検討した。

第5章では

第3章で作成したメタクリル酸メチルをグラフト重合した木材を熱成形し、強度・吸湿性などの物性について検討した。

第6章では

木材の持っている特徴残しつつ、木材の改質をするため、反応性ポリマーエマルジョンを合成し、木材と複合させ、その熱成形体の物性について検討した。

第7章では

グラフト重合の手法を用いセルロースにアクリルアミドを導入し、

不均一系の凝集剤の開発について検討した。

補1章では

第2章で作成したメタクリル酸メチル後グラフトとしたセルロースから作成した紙の物性について検討した。

補2章では

木材へのメタクリル酸メチルのグラフト重合において使用した液の再利用性について検討した。

補3章では

木材中に含まれる物質のラジカル消去能について検討した。

第2章 パルプへのメタクリル酸メチルのグラフト重合

2.1. はじめに

本章で述べる研究は、セルロースの分子全体を修飾せず、繊維の一部に溶解性、融解性を与え、繊維組織は保存したまま、溶媒への分散あるいは熱成形可能な材料に変えることを考えた。具体的には、セルロース繊維組織の一部にグラフト重合によって高分子物質を導入する方法を採用した。この目的のためには、セルロースに対しては、グルコースユニット中の一級水酸基の 1 位水素を、 Ce^{4+} によって引き抜き、ラジカルを発生させて利用する方法が優れていると考えられる。この方法は、常温で反応が進行し、分散剤として水を用いることができ、ホモポリマーは生成せず、また反応に用いた水は再使用可能でほとんどクロールした系での反応が実施できる可能性がある。

グラフトさせる主モノマーとしてメチルメタクリレート (MMA) を選んだ。ほぼ 100% グラフト可能であり、熱分解によって 90% 以上回収でき、かつ、他の多くのモノマーと共重合性が良いため生成グラフト化合物の性質の (軟化温度、親溶媒性等) を容易に変えることができるためである。

2.2. 実験方法

2.2.1. 材料、試薬

セルロース材料には NBKP パルプ、新聞古紙、レーヨンスパンレース不織布を用いた。MMA、アクリル酸ブチル (BA)、硝酸 2 アンモニウムセリウムは和光純薬製 (特級) を用いた。MMA は減圧蒸留によって精製した。

2.2.2. グラフト重合

2.2.2.1. パルプへの MMA のグラフト重合

パルプ (NBKP) 1g を 500ml 三角フラスコに入れ、所定量の蒸留水

を加えた後に 0.1 モル塩酸で pH を調整した。次に、所定量の MMA、硝酸 2 アンモニウムセリウムを加えスターラーで攪拌しながら窒素雰囲気下で反応させた。4 時間後ろ過し、ホモポリマーを除去するために多量のアセトンで洗浄し、105℃ で乾燥した。重合率およびグラフト率は以下の式で求めた。

$$\text{重合率 (\%)} = (\text{グラフト後の重量} - \text{原料重量}) / \text{モノマー重量} \times 100$$

$$\text{グラフト率 (\%)} = \text{グラフト後のパルプ重量} / \text{原料パルプ重量} \times 100$$

2.2.2.2. パルプへの MMA と BA のグラフト共重合

パルプ 1g を 500ml 三角フラスコに入れ、所定量の水、MMA、BA、硝酸 2 アンモニウムセリウムを加え、スターラーで攪拌しながら窒素雰囲気中で反応させた。2.2.2.1. と同様に処理し、グラフト率を求めた。

2.2.2.3. MMA グラフト重合パルプ製造の大型化

1、3、5 リットルビーカー、50 リットルステンレス容器に所定量のパルプ、水、硝酸 2 アンモニウムセリウムを加え、2.2.2.1. と同様に処理した。

2.2.2.4. パルプ以外の物質への MMA のグラフト重合

新聞紙を 5cm 角に切り 1 リットルビーカーに水、MMA、硝酸 2 アンモニウムセリウムを加えスターラーで攪拌しながら、窒素雰囲気中で 4 時間反応させた後、水洗乾燥させた。

レーヨン製の不織布をステンレス製の金具に固定し、所定量の水、MMA、硝酸 2 アンモニウムセリウムを加え、窒素雰囲気中で 4 時間反応させた。水洗し乾燥させて、MMA をグラフトした不織布を作成した。

2.3. 結果と考察

2.3.1. パルプへの MMA のグラフト重合

パルプ 1 g、MMA20g、セリウム塩 0.5g および蒸留水量 200ml を基準として、図 2-1、2、3 にそれぞれ、水に対するセリウム塩の量（セリウム塩の濃度）、MMA の量（MMA の濃度）、およびパルプの量（セルロースの濃度）を変化させたときの MMA グラフトパルプのグラフト率を示した。また、この条件では重合率は 100%であった。しかし、ホモポリマー生成のため木材に対するグラフト率は 100%にならなかった。

図 2-1 からセリウムの濃度に対して、MMA グラフトパルプのグラフト率は、セリウム濃度が約 2.7mmol/l のときに最大値をとった。セリウム濃度は最適値を選択する必要があると考えられる。この原因としては、セリウムが重合停止反応に関与しているか、あるいはラジカル濃度増大とモノマー拡散とのかね合いに関与していると考えられる。

図 2-2 から MMA グラフトパルプのグラフト率は、MMA 濃度に対してほぼ直線状の増加傾向を示すことから、MMA 濃度の調整によって収率をコントロールすることが可能である。

図 2-3 からセルロース濃度が上昇するにつれて、MMA グラフトパルプのグラフト率は低下する傾向がみられた。この原因は、セルロース濃度の上昇に伴い攪拌能力が低下して、MMA との接触効率が低下するためと考えられる。従って、セルロース濃度は低い方が MMA グラフトパルプのグラフト率は向上する。

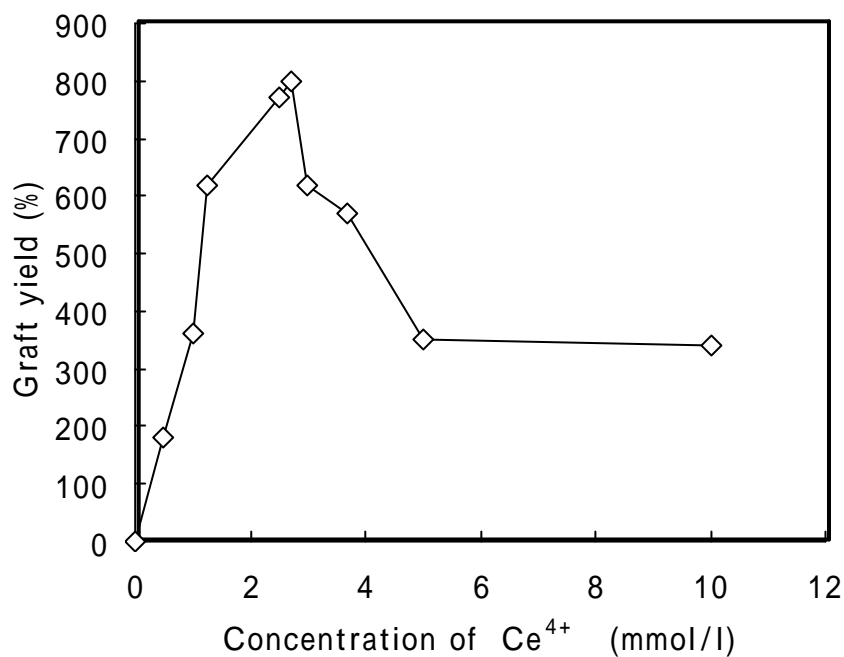


図 2-1 セリウム塩の量を変化させた時のグラフト収量
Cellulose 1g; MMA 20g; Water 200ml ; room temp.

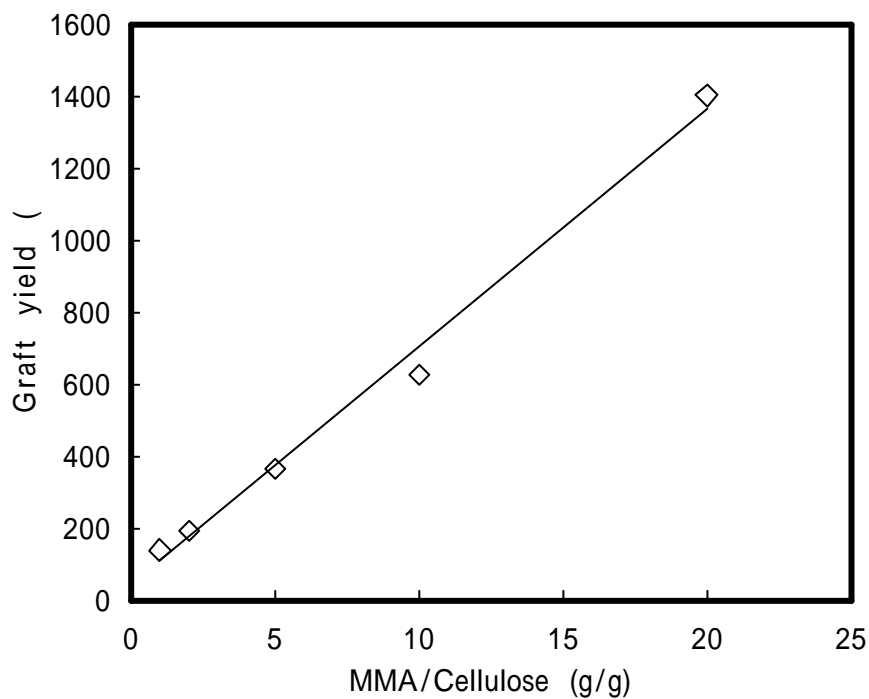


図 2-2 MMA の量を変化させたときのグラフト収量
Cellulose 1g; $\text{Ce}(\text{NH}_4)_2(\text{NO}_3)_6$ 0.5g ; Water 200ml ; room temp.

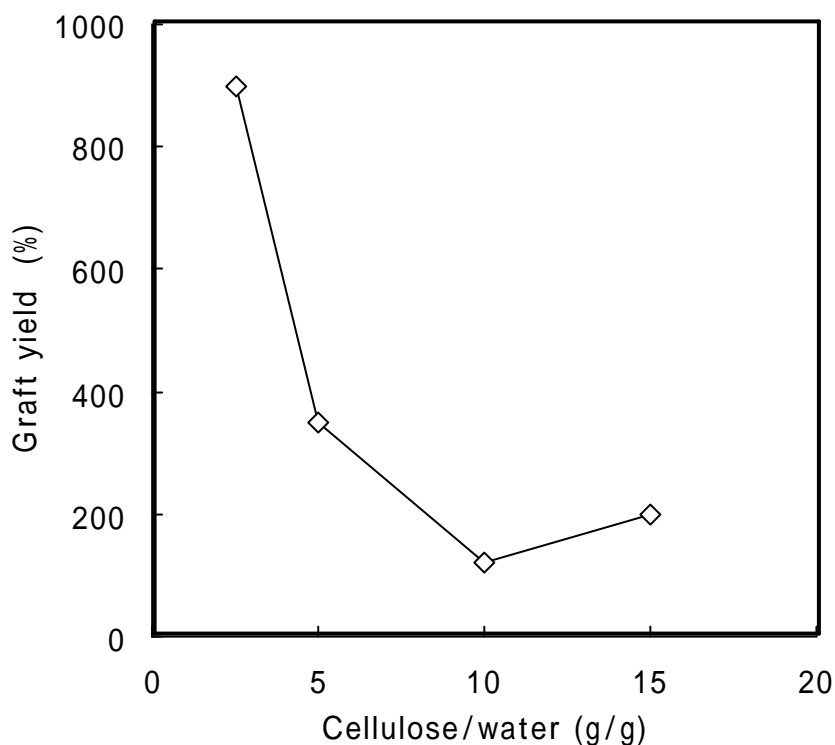


図 2-3 セルロースの量を変化させたときのグラフト収量

MMA 20g ; $\text{Ce}(\text{NH}_4)_2(\text{NO}_3)_6$ 0.5g ; Water 200ml ; room temp.

図 2-4 に無処理のセルロース、図 2-5 に MMA を 200%グラフトしたセルロースの SEM 像を示した。

図 4、5 から MMA をグラフト重合することによって、セルロース繊維の直径は約 1.5 倍ほど増加し、かつ、当初内部に見られたフィブリル間の空隙が埋まり、MMA によってフィブリル表面がモールドされた様子が観察された。

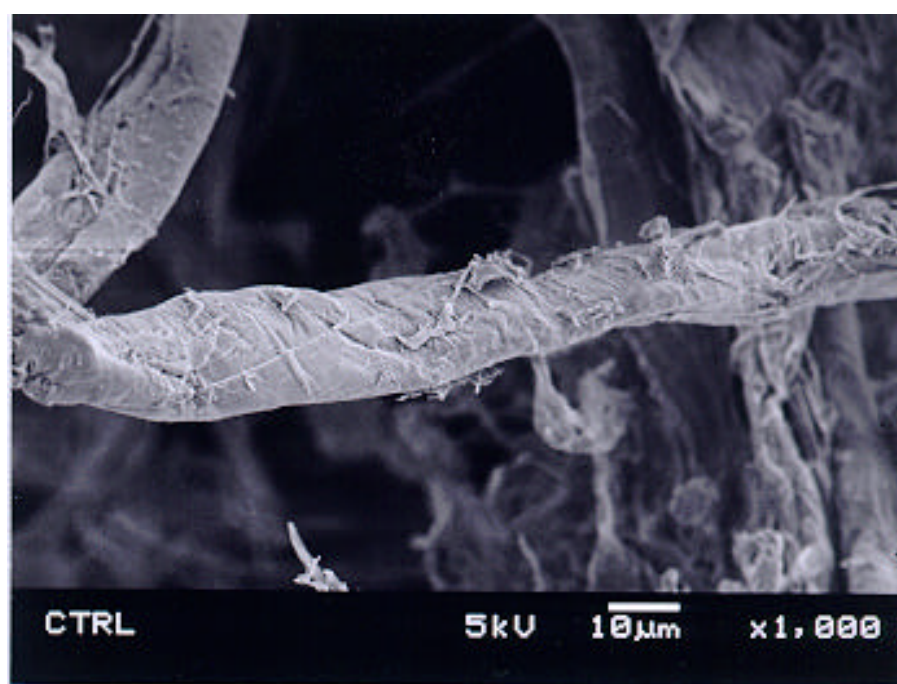
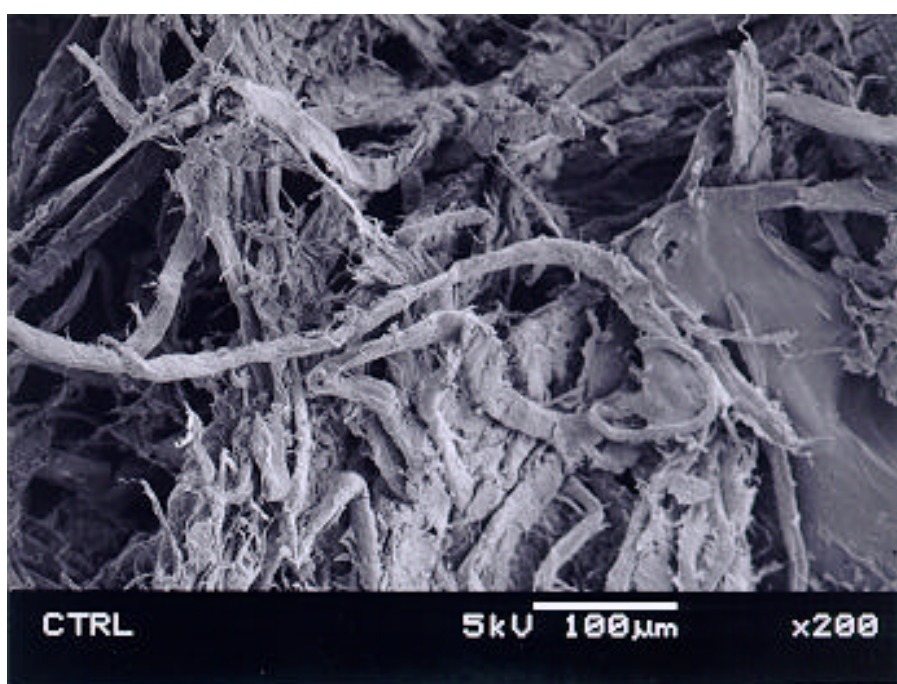


図 2-4 無処理のセルロースの SEM 写真

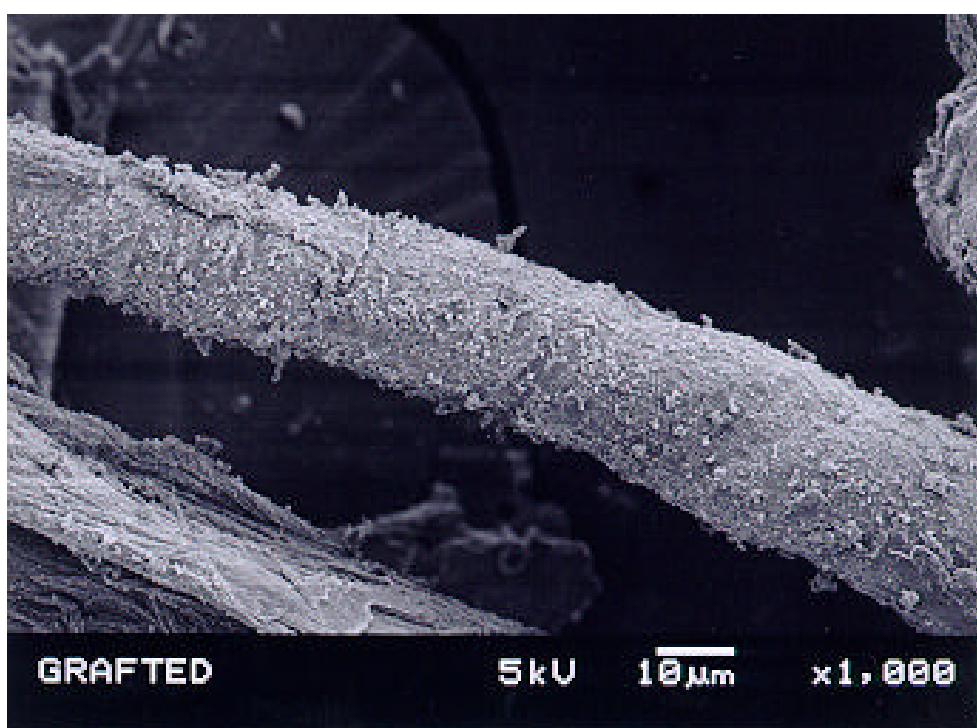
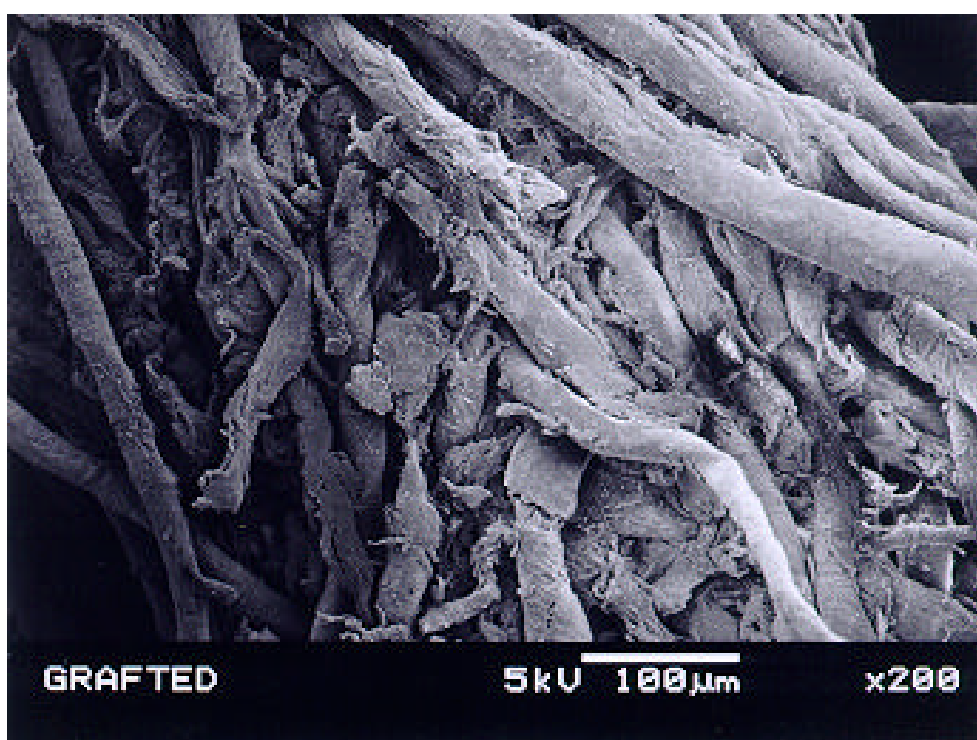


図 2-5 MMA をグラフト重合したセルロースの SEM 写真

MMA をグラフトしたパルプの赤外吸収スペクトルを図 2-6 に示した。MMA に由来する 1730cm^{-1} にエステル基による吸収がみられセルロースに MMA がグラフトしたことが確認できる。

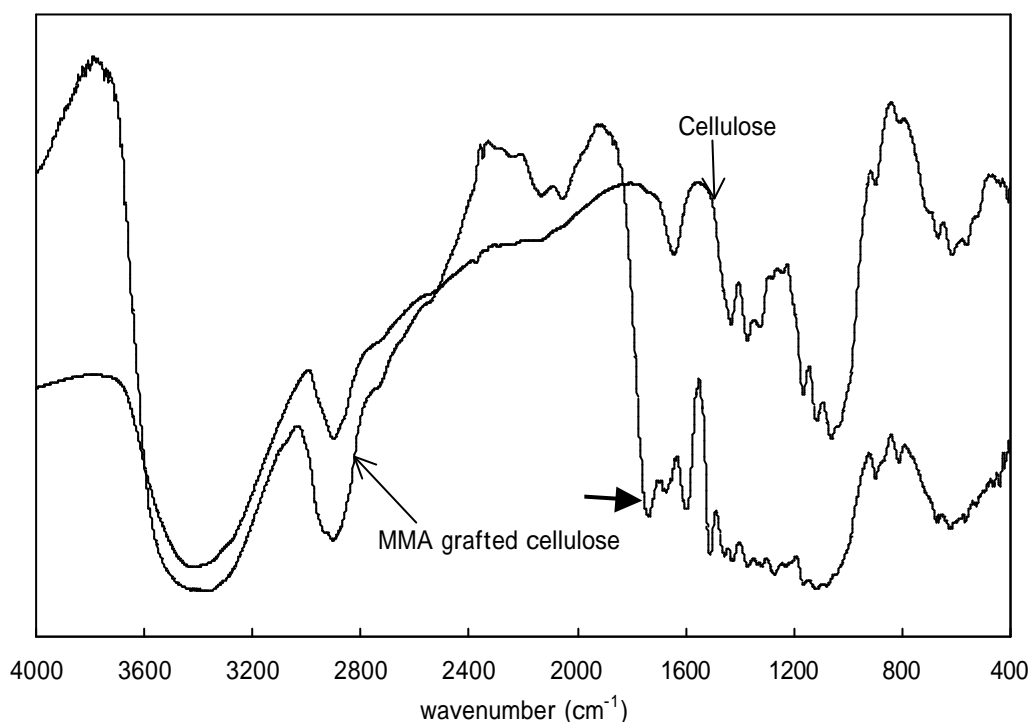


図 2- 6 MMA グラフトパルプの赤外吸収スペクトル

2 . 3 . 2 . パルプへの MMA と BA のグラフト共重合

BA は塗料原料などに使われ、BA を共重合させると成形温度が下がることが期待される。

セルロースに対する MMA、BA の量及び水量を変えて、グラフト収量について検討した。BA の量を MMA に対し 10% まで変化させた。その結果、BA を増加させるとグラフト収量は増加した。次に、セルロースに対する水の量についても検討したが、実験の範囲内ではあまり差がなかった。

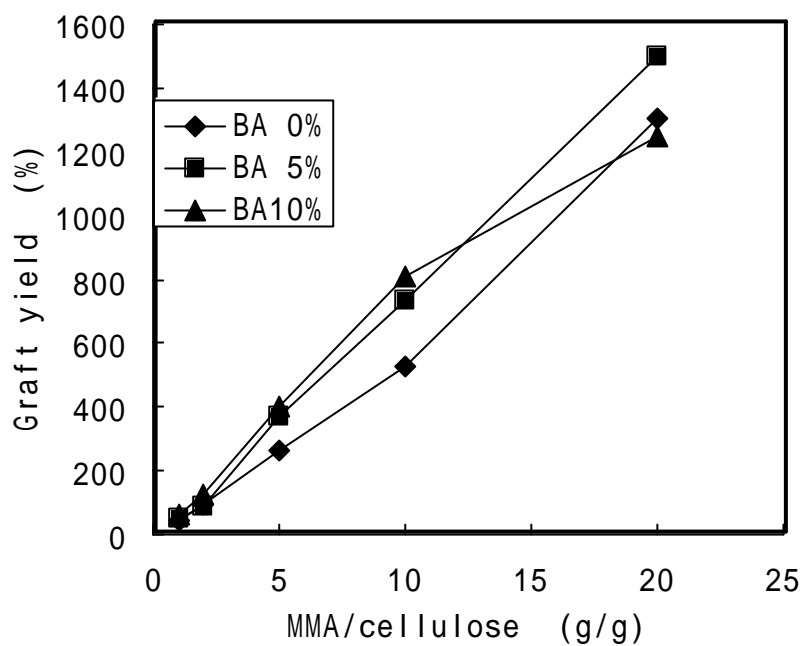


図 2- 7 MMA 量とグラフト収量の関係
Cellulose 1g; $\text{Ce}(\text{NH}_4)_2(\text{NO}_3)_6$ 0.5g ; Water 200ml ; room temp.

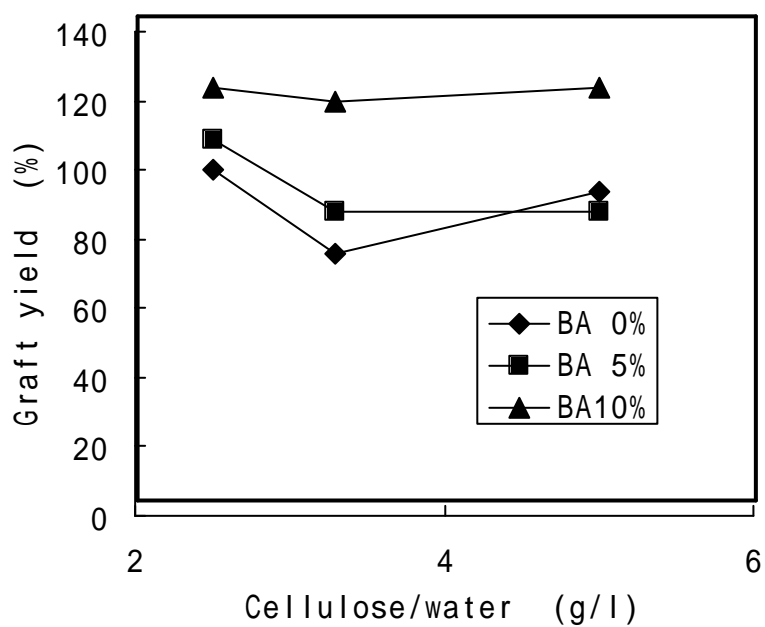


図 2-8 セルロースと水の比とグラフト収量の関係
Cellulose 1g; MMA 2g ; $\text{Ce}(\text{NH}_4)_2(\text{NO}_3)_6$ 0.5g ; room temp.

2.3.3. MMAグラフト重合パルプ製造の大型化

3-1-1の結果により抄紙用パルプの作成を行った。パルプに対する MMA の量を 2 倍量、パルプ濃度を 5g/l の条件に固定し反応容器を 50 リットルまで変えグラフト収量を求めたが、装置を大型化してもグラフト収量に差は認められなかった。また、パルプに対する MMA の量を変えても問題なく MMA グラフトパルプは得られた。抄紙用に大量生産する場合でも問題ないことがわかった。この試作した MMA グラフトパルプを使いシートを作った。

2.3.4. パルプ以外の物質への MMA のグラフト重合

古紙利用を考え新聞紙に対する MMA のグラフト重合を検討した。新聞紙への MMA グラフト重合は、スターラー攪拌で容易に行え、印刷インクの影響もなくグラフトが行えた。

不織布をそのまま、反応容器に入れ攪拌すると、攪拌機の羽への巻き付きを起こす問題があった。そこで、ステンレス製の針金を使い円柱状の治具を作り、その外周に不織布を固定する方法でグラフト重合を行った。不織布の重量と同重量の MMA を添加し、40%MMA をグラフトした不織布を得ることができた。

2.4. まとめ

Ce^{4+} を用いるセルロースへのグラフト重合について検討した。その結果以下のことがわかった。

Ce^{4+} を用いると容易にセルロースにメタクリル酸メチルをグラフト重合させることができる。また、成形温度を下げる目的でアクリル酸ブチルとの共重合をしても問題なくグラフト体が得られた。

また、セルロース、紙、不織布もセリウム塩を用いて MMA をグラフト重合できた。

2 . 5 . 参考文献

- 1) A. youssef, A. Ahanna, A. A. Ibbahem, A. A. Ford :
Cellulose Chem. Technol., 25, 323 (1991)
- 2) A. Hebeish, M. H. El-Rafie, F. El-Sisi : Angew. Makromol.
Chem., 95. 199 (1981)
- 3) Ismael Casions : Polymer, 35, 606 (1994)
- 4) H. K. Das, N. C. Nayak, B. C. Singh : Cellulose Chem.
Technol. 27, 645 (1993)

第3章 木材へのメタクリル酸メチルのグラフト重合

3.1. はじめに

本章では木質材料にグラフト重合の手法を用いて木材とプラスチックが化学的に結合している複合体を作ること検討した。酸化によるラジカル生成を利用したグラフト重合体調製の方法を採用した。グラフト重合ではグラフト枝を多種に変えることができ、アクリル酸エステルとの共重合により熱接着温度の制御、カルボニル基を導入することにより炭酸カルシウムなどの無機材料との複合などグラフト重合体の特性を変えられる。

Ce^{4+} はビニルモノマーのラジカル重合を低温で容易に開始することがよく知られている。アクリルアミド、アクリロニトリル、メタクリル酸メチル (MMA) などのモノマーが主に使われている。この反応系を用いてセルロース、セルロース誘導体などへのビニルモノマーのグラフト重合が試みられている。しかし、木質材料にはセルロース以外にも、ヘミセルロース、リグニンが含まれている。このリグニンは構造中にフェノール構造を持っており、フェノールは Ce^{4+} でのグラフト重合の反応禁止剤として働くことが知られている。リグニンもラジカル捕捉剤として働くことが予想され、木質材料をアルカリ処理等の脱リグニン処理せずにグラフト重合した報告はない。

本研究ではアミン化合物、アルデヒド化合物を添加した後、セリウム塩を用いて木材と MMA のグラフト重合を行った。この系においてはホモ PMMA が生成する可能性 (各種水溶性天然物由来) があり、PMMA、グラフト体、木材の混合物となるおそれがあるが、多少なりとも木材に PMMA がグラフトすると PMMA、木材間の接着は格段に向上することが期待される。実際、polyA、polyB の混合系に 0.1% のグラフト共重合体を混ぜると接着性は十分であることが、コールドマスフレーションなど結果から知られている。

3.2 実験

3.2.1 原料、試薬

スギ (*Cryptomeria japonica* D. Don) 木粉は 10 メッシュふるいを通すものを 105 ℃ で乾燥し使用した。MMA、ヘキサメチレンテトラミン (HMTA)、グルタルアルデヒド 25%水溶液 (GA)、硝酸アンモニウムセリウムは和光純薬製 (特級) を用いた。MMA は減圧蒸留して精製した。

3.2.2 木粉の前処理

3.2.2.1 脱リグニンおよび脱着色成分処理

スギ木材に対し 20%の水酸化ナトリウムを加え液比 1:6 で、6kg/cm² の圧力で 4 時間オートクレーブ処理を行った。処理後、水洗、乾燥させた。さらに次亜塩素酸ナトリウム (木材に対する有効塩素 10%) を用い 40 ℃ で漂白を行った。別途、ソックスレー抽出器を用い 8 時間、アセトンおよびベンゼン - アルコール溶液で木材を抽出した。

3.2.2.2 ヘキサメチレンテトラミンによる前処理

スギ木粉 10g をフラスコに入れ、水 200ml、所定量の HMTA を加え、冷却管を付け、温度 80 ℃、100 ℃ で所定時間反応させた。反応終了後ろ過、水洗し 105 ℃ で乾燥した。HMTA による木粉への窒素導入量はパーキン・エルマー社の元素分析計 2400 で測定して求めた。

3.2.2.3 グルタルアルデヒドによる前処理

スギ木粉 10g を 500ml 三角フラスコに入れ、所定量の蒸留水を入れた後、0.1 モル塩酸で pH を 3.5 に調整した後に GA を加えスターラーで攪拌した。処理を終えた混合液をそのまま用いてグラフト重合をおこなった。

3.2.2.4 ラジカル発生剤による前処理

木粉中のラジカル重合反応を阻害している物質を、先にラジカル種と十分に反応させることを考え、木粉 10g に 2,2-アゾビス (2-アミジノプロパン) 二塩酸塩 2g を加え 100 ℃ で 8 時間反応させた。

3.2.3. セリウム塩を用いたグラフト重合

3.2.3.1. スギ木粉、脱リグニンおよび脱着色成分処理した木粉およびヘキサメチレンテトラミン前処理をほどこしたスギ木粉

木粉 1g を 200ml 三角フラスコに入れ、20ml 蒸留水を加えた後に 0.1 モル塩酸で pH を 3.5 に調整した。次に、所定量の MMA、硝酸アンモニウムセリウムを加えスターラーで攪拌しながら窒素雰囲気下で反応させた。4 時間後ろ過し、MMA ホモポリマーを除去するために多量のアセトンで洗浄し、105℃ で乾燥した。

3.2.3.2. グルタルアルデヒドによって処理した木粉

木粉 10g を 500ml 三角フラスコに入れ、所定量の蒸留水を加えた後に 0.1 モル塩酸で pH を調整した。次に、所定量のグルタルアルデヒドを加え、所定時間前処理した木粉懸濁液に、所定量の MMA、硝酸アンモニウムセリウムを加えスターラーで攪拌しながら窒素雰囲気下で反応させた。4 時間後ろ過し、ホモポリマーを除去するために多量のアセトンで洗浄し、105℃ で乾燥した。グラフト収量は以下の式で求めた。

$$\text{グラフト収量 (\%)} = \frac{\text{グラフト後の木粉重量}}{\text{原料木粉の重量}} \times 100$$

3.2.3.3. グラフト体の赤外吸収スペクトル、灰分の測定

グラフト体はソックスレー抽出器でアセトンを用い 24 時間行い、赤外吸収スペクトル測定試料とし、日本電子製フーリエ赤外分光計 JIR-6500 で測定した。グラフト体の灰分を電気炉中 1000℃ で分解させて求めた。

3.3. 結果と考察

3.3.1. 木材のグラフト重合反応性

木粉 1g、MMA10ml に対し、セリウム塩を 0.1g から 10g まで変えグラフト重合を検討した。しかし、セリウム塩の量を 10g まで増加させても、グラフト体は得られなかった。

木材でグラフト重合が起こらない原因としては木材中に含まれるリグニンがフェノール構造を持っており、ラジカル反応禁止剤として働くためであると考え、水酸化ナトリウムによる脱リグニン処理を行った木粉を用いてグラフト重合を行った。このアルカリ処理した木粉に対しセリウム塩による MMA のグラフト重合を行ったが、重合は起こらなかった。次に、アルカリ処理した木粉を次亜塩素酸ナトリウムで漂白を行い、セリウム塩による MMA のグラフト重合を行った。この処理を行った木粉 1g に対し、MMA1ml、セリウム塩 0.02g で重量がもとの重さに対し 180%のグラフト体を得た。次に、アセトンおよびベンゼン - アルコール溶液で抽出した木粉のセリウム塩を用いる MMA のグラフト重合を試みたが反応は起こらなかった。また、ラジカル発生剤であるアゾ化合物で木粉を処理し、セリウム塩での重合を試みたが、やはり MMA のグラフト体は得られなかった。

以上、木粉中に含まれるリグニンおよび着色成分がラジカル反応の禁止剤として働いていること、これらの成分は、水酸化ナトリウム処理 - 次亜塩素酸ナトリウム処理以外では、除去できないことが判った。

処理方法	処 理 剤	重合物
ラジカルとの反応	フェントン試薬	×
	アゾ開始剤	×
可溶性物抽出	NaOH (20%、6kg/ cm ² 、4時間)	×
	NaOH-次亜塩素酸Na	
	ベンゼン - アルコ - ル溶液	×
	アセトン	×
可溶生物反応固定 (溶解阻止)	ヘキサメチレンテトラミン (HMTA)	
	グルタルアルデヒド (GA)	

表 3-1 木材の前処理による重合体の生成

3.3.2. 木材とヘキサメチレンテトラミンの反応物のグラフト重合

3.3.2.1. 木材とヘキサメチレンテトラミンの反応

木材中に含まれるリグニンがセリウム塩を用いたグラフト重合の禁止剤として働き MMA との重合を阻害するため、リグニンを HMTA で固定することを考えた。

HMTA の木粉に対する比を 0.5、1 (重量比) と変えて温度 80 で 8 時間反応させたときの木粉中の窒素量を図 3-1 に示した。木粉中の窒素量は時間経過とともに増加するが、木粉に対する HMTA の量を変えてもほとんど違いは認められない。次に反応温度を 100 に変え木粉と HMTA を反応させた場合の木粉中の窒素量を図 3-2 に示した。木粉中の窒素量は時間の経過とともに増加し、加えた HMTA の量が増加するに従い木粉中の窒素量も増加し、木粉と同量の HMTA を加え 8

時間反応させると、木粉は 0.8% の窒素を含有している。

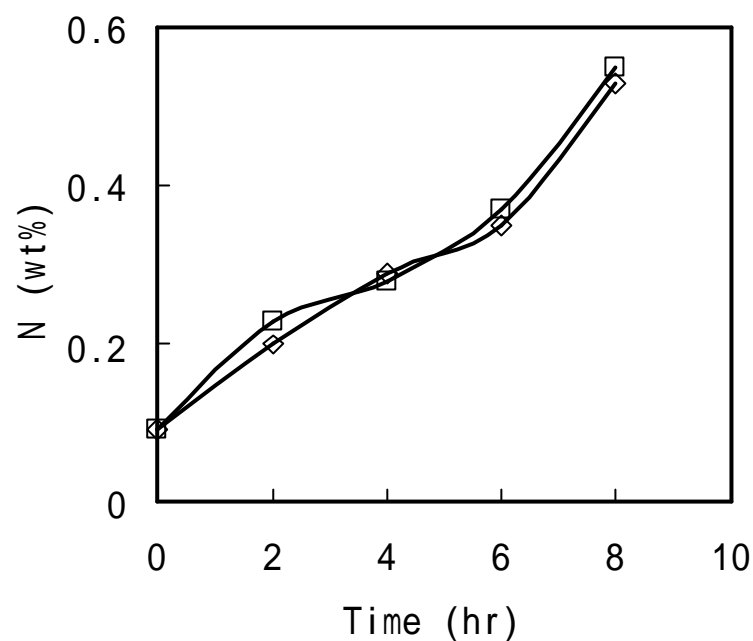


図 3-1 HMT との反応時間とスギ木粉中の窒素量
Temp. 80 ; HMTA/wood ratio: 1; 0.5

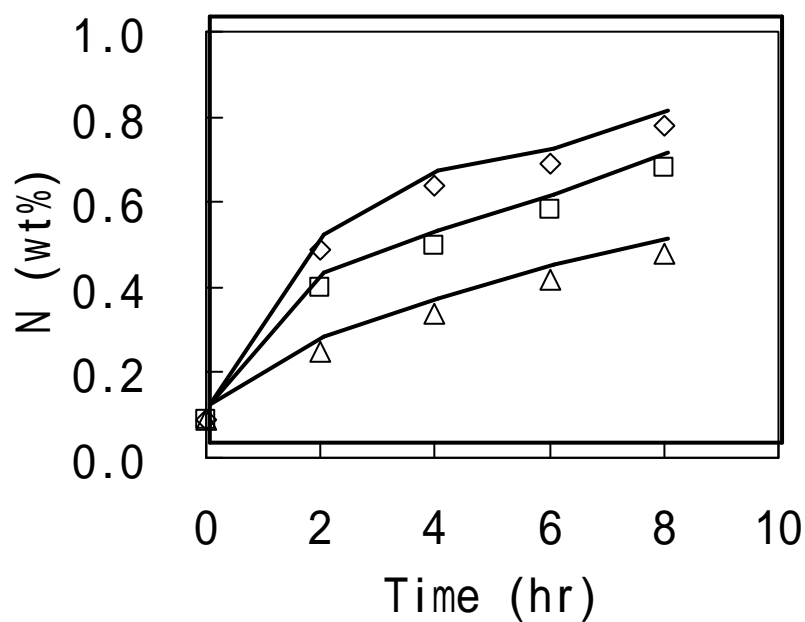


図 3-2 反応時間によるスギ中の窒素量
Temp. 100 ; HMTA/wood ratio: 1; 0.5; 0.1

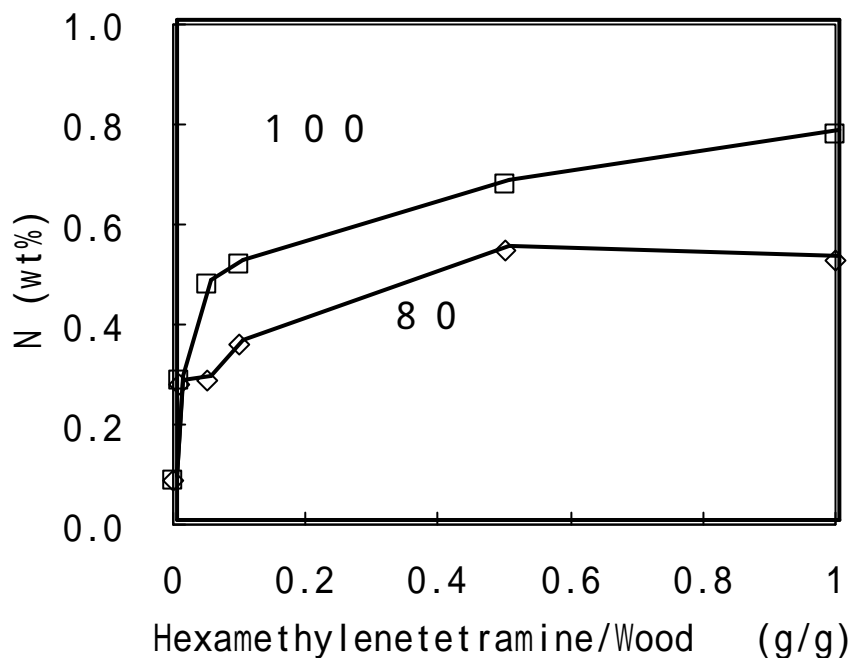


図 3-3 HMTA / スギ木粉の反応によるスギ中の窒素含有量

図 3-3 に HMTA と木粉の量を変えて 8 時間反応を行った時の木粉中の窒素量を示した。80 °C では HMTA の量の増加とともに木粉中の窒素量は増加するが、木粉に対して 0.5 (wt/wt) 以上加えても木粉中の窒素量は増加しない。しかし、反応温度を 100 °C まで上げると、木粉中の窒素量は HMTA の量の増加とともに増加した。

3 . 3 . 2 . 2 . 木材とヘキサメチレンテトラミンとの反応物の MMA グラフト重合

図 3-4 に木粉中の窒素量を 0.3 から 0.8% まで変え、セリウム塩量を木粉に対して 1 から 10 倍量まで変えたときのグラフト収量を示した。木粉中の窒素含有量 0.3% のものは、セリウム塩の量を増加させてもグラフト生成物は得られなかった。しかし、木粉中の窒素含有量 0.5 と 0.8% では、セリウム塩量が木粉に対して 2 倍 (重量比) ま

で増加させても反応しないが、セリウム塩の量を 5 倍まで増加させると反応が起こった。さらに木粉に対するセリウム塩の量を 10 倍まで増加させると、木粉の窒素含有量 0.5、0.8% でそれぞれもとの原料に対し、重量比 120、130% の木材の MMA グラフト体を得た。

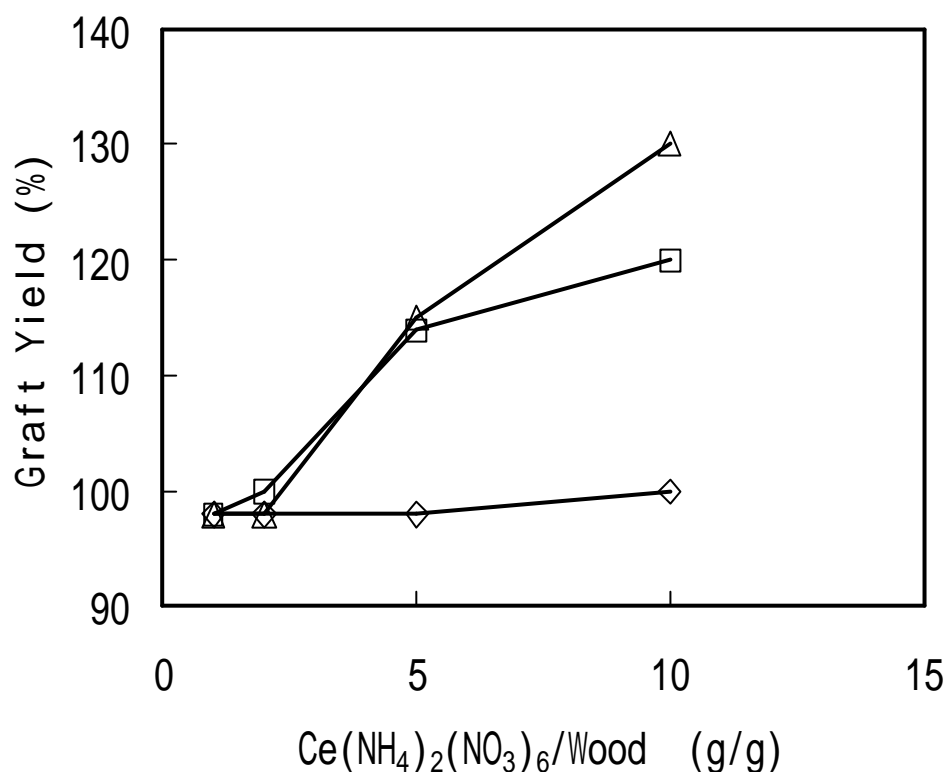


図 3-4 木材に対するセリウム塩の比によるグラフト収量
nitrogen content of wood: 0.3%; 0.5%; 0.8%.

木粉に対し 10 倍量のセリウム塩でグラフト重合を行ったため、グラフト体にセリウム塩が付着してグラフト収量が大きくなる可能性があり灰分を測定した。木材に対し 10 倍量のセリウム塩を使い、グラフト収量 130% のグラフト体の灰分は 0.4% で、原料スギ木粉の灰分 0.3% と違いがなく、セリウム塩の付着による重量増はない。

3.3.2.3. グルタルアルデヒド添加による木材への MMA グラフト重合

木材への MMA グラフト重合での HMTA 添加の効果は認められたが、触媒であるセリウム塩が木材より多量に必要とした。そこで、アルデヒド化合物である GA を用いることを検討した。

図 3-5 に GA を加えた時点から、MMA の Ce^{4+} イオンによる重合を開始するまでの時間とグラフト収量の関係を示した。GA と MMA を同時に加えて重合を行うとグラフト生成物は得られない。さらに反応時間を延長すると、GA を加えた後 16 時間後ではグラフト体が得ら

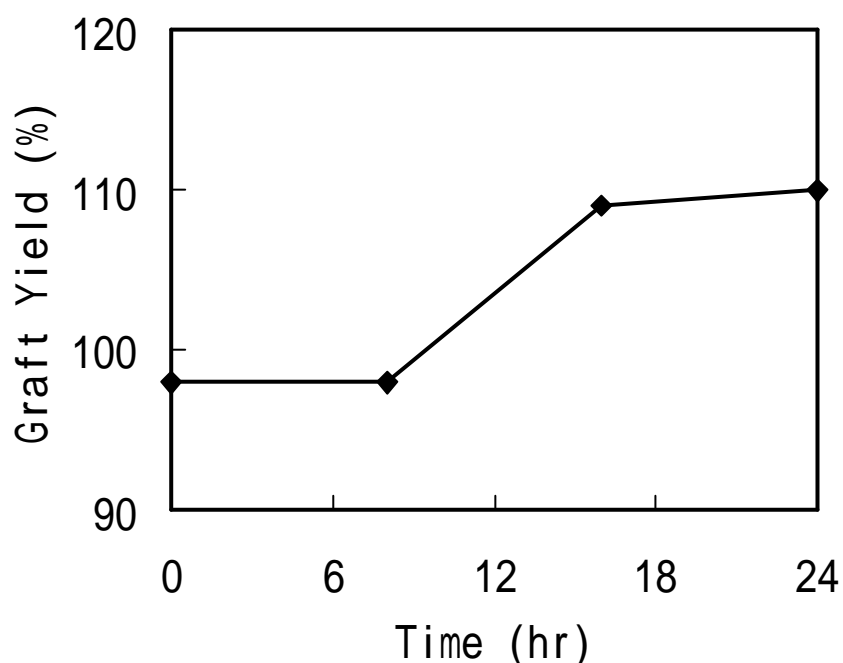


図 3-5 GA 添加後反応開始までの時間とグラフト体収量の関係
wood 10g; MMA 7.5ml; $Ce(NH_4)_2(NO_3)_6$ 2g; water 200ml

れるので、木粉に MMA を木粉と GA との反応に要する時間は 16 時間以上必要である。

図 3-6 に GA の量とグラフト収量の関係を示した。GA (25% 水溶液) の添加量が増加するに従いグラフト収量は増加し、木粉 10g に対し

て 10ml 以上ではグラフト収量は 110% でほぼ一定であり、木粉への MMA をグラフト重合させるのに必要な GA の量は木粉 10g に対し 25% 溶液を 10ml 以上必要とする。

図 3-7 に木粉に対するセリウム塩の量とグラフト収量の関係を示した。セリウム塩は木粉の重量に対して 1% 以下では反応が起こらない。セリウム塩の量が木粉に対して 2% 以上で反応がおこるが、過剰のセリウム塩を使ってもグラフト収量に影響はなかった。

図 3-8 に木粉濃度を変えたときのグラフト収量の関係を示した。水量が少ないときは攪拌ができなく、木粉濃度 10% で攪拌できるようになるが、均一に攪拌ができなく反応が起こらなかった。木粉濃度 5% になると 110% のグラフト体がえられた。しかし、木粉に対する水量を多くしても反応量は増加しなかった。

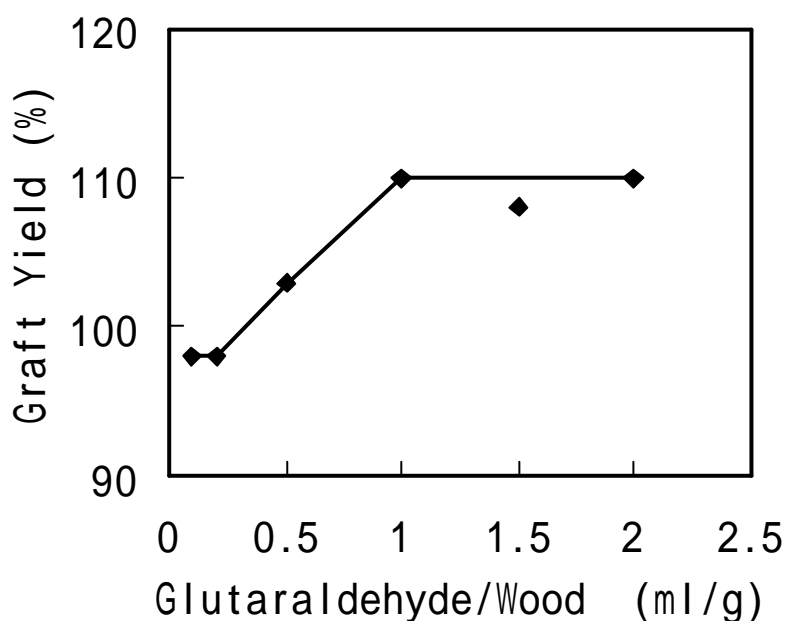


図 3-6 木材に対するグルタルアリデヒドの量によるグラフト体収量

wood 10g; MMA 7.5ml; $\text{Ce}(\text{NH}_4)_2(\text{NO}_3)_6$ 2g; water 200ml

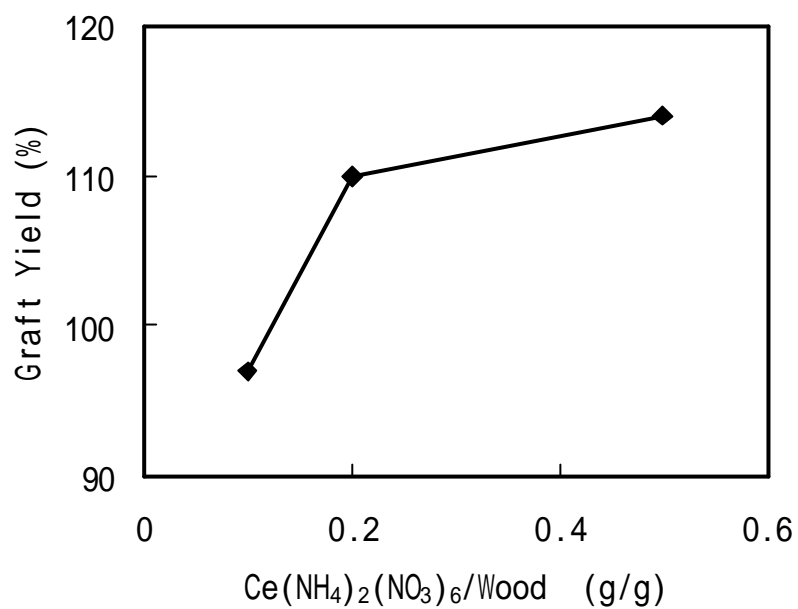


図 3-7 セリウム塩の量と木材に対するグラフト収量

wood 10g; GA 10ml; MMA 7.5ml; water 200ml

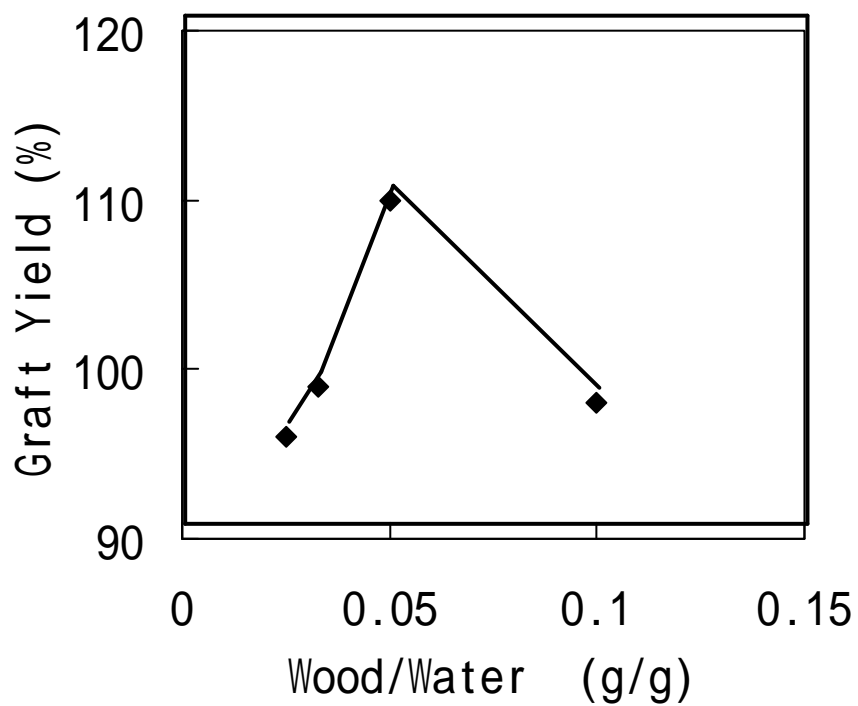


図 3-8 木材濃度によるグラフト収量

wood 10g; GA 10ml; MMA 7.5ml; $\text{Ce}(\text{NH}_4)_2(\text{NO}_3)_6$ 2g

図 3-9 に木粉に対する MMA の量を変えた場合のグラフト収量の関係を示した。MMA の量が木粉に対し 50%以下ではグラフト体は得られなかった。木粉に対し 75%量の MMA を加えてグラフト重合を行うと元の原料重量に対し 110%のグラフト体を得られた。しかし、木粉に対する MMA の量を 100%、150%と多くしていくと、グラフト体の量は 106% ,102%と減少していく。木粉に対する MMA の量を増加させると、MMA の重合した PMMA の量が増加し、グラフト収量は減少する。

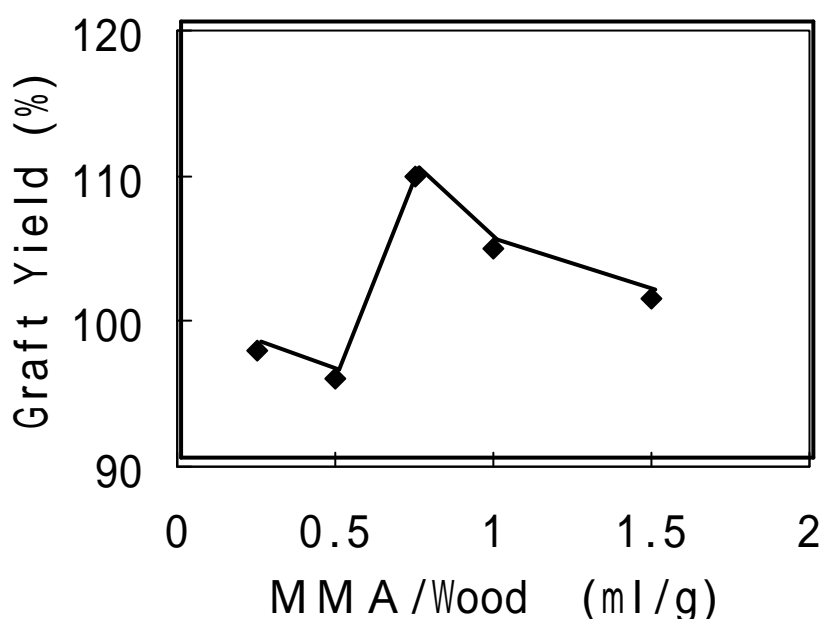


図 3-9 木材に対する MMA の添加量とグラフト収量
wood 10g; GA 10ml; $\text{Ce}(\text{NH}_4)_2(\text{NO}_3)_6$ 2g; water 200ml

図 3-10 にスギ木粉、MMA を加えず Ce^{4+} で処理した木粉および 110%MMA グラフト体の赤外スペクトルを示した。木粉の赤外スペクトルと比較すると、グラフト体には波数 1730 に MMA 由来のカルボニルの吸収が見られる。木材を Ce^{4+} で処理すると、木材が酸化されアルデヒドが生成する可能性があり、波数 1730 付近にピークが生じる可能性があるが、今回の重合条件ではピークは認められなかった。

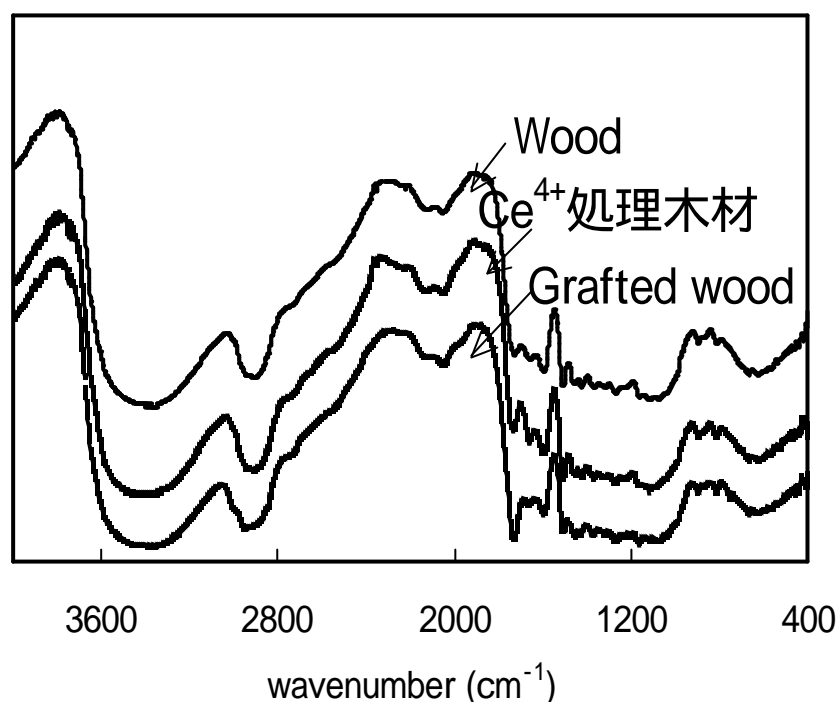


図 3-10 MMA グラフト木材の赤外吸収スペクトル

3.4.まとめ

熱接着できる木材誘導体調整法の確立を目指し、木材への MMA のグラフト重合について検討した。木粉そのものでグラフト重合を行ったが、グラフト体は得られなかった。HMTA と木材を反応させた後に、セリウム塩を使って MMA をグラフト重合させた。木材中の窒素含有量が 0.3% ではグラフト重合は起こらなかった。木材に対しセリウム塩を 10 倍使い、木材中の窒素含有量 0.5%、0.8% でそれぞれ 120%、130% のグラフト体を得た。しかし、HMTA での木材の処理では、セリウム塩の使用量が木材に対し 5 倍量以上必要である。次に、アルデヒド化合物である GA を使い木材の前処理を行った。木材に GA を加えてすぐにセリウム塩を用いて MMA のグラフト重合を行っても反応が起こらないが、木材に GA を加えた後、16 時間後に MMA を加えセリウム塩でグラフト重合すると 110% のグラフト体を得られた。

3 . 5 . 参考文献

- 1) A. Youssef, A. Ahanna, A. A. Ibbahem, A. A. Ford :
Cellulose Chem. Technol., 25, 323 (1991)
- 2) A. Hebeish, M. H. El-Rafie, F. El-Sisi : Angew. Makromol.
Chem., 95. 199 (1981)
- 3) Ismael Casions : Polymer, 35, 606 (1994)
- 4) H. K. Das, N. C. Nayak, B. C. Singh : Cellulose Chem.
Technol. 27, 645 (1993)

第4章 メタクリル酸メチルグラフト重合セルロースの特性

4.1. はじめに

セルロースは紙・布等広く使われている材料の構成物質である。セルロースに熱可塑性を付与すれば、成形が容易であり、従来使用されていなかった特性が粗悪な短繊維も使用できる可能性がある。また熱可塑性に伴って撥水性等の性質も付与でき、利用分野の拡大も期待できる。セリウム塩を用いメタクリル酸メチル（MMA）をセルロースにグラフト重合することを第2章で報告した。

本章では、第2章で得られたセルロースを熱プレスで成形し、その成形体の物性を測定した。

4.2. 実験

4.2.1. MMA グラフトパルプの熱成形

2.3.2. および2.3.3で作成したMMA グラフトパルプを神藤金属工業製熱プレス AWFA-37 を用いて8cm×20cmの金型を使い成形した。成形圧5MPa、成形温度110～150 で成形時間10分の成形条件で行った。

4.2.2. 育苗用ポットの成形

2.2.4. でMMAをグラフトした不織布を用い、深さ10cm底面径8.5cm、上面径10.5cmの金型を用い、成形温度165 、全成形圧8トン、成形時間20秒で行った。

4.2.3. 成形体の物性評価試験

4.2.3.1. 強度試験

3.2.1. で成形した成形体を幅10mmに切断して試験片とした。試験は島津製作所製オートグラフ AG-500 を用い、JISK7171 プラスチック曲げ特性の試験方法に準じ、支点間距離4cm、試験速度2mm/minで試験を行った。

4.2.3.2. 熱特性

理学電機製示差走査熱量計 DSC8230 によりガラス転移温度を測定した。島津製作所製ガスクロマトグラフ GC-17A および熱分解炉 PYR-4 で熱分解性を測定した。

4.2.3.3. 生崩解性試験

3.2.1 で成形した MMA グラフトパルプ成形体を幅 20mm に切断して生崩解用試料とした。試料は高知県森林技術センター敷地内の山林に埋設した。埋設方法としては表面から 10cm 土壌を掘り起こし、5cm 埋め戻し試料を置き、土壌を 5 cm 被覆した。試料は 1、2、4、8、12、16 カ月目ごとに掘り出し、試料寸法、重量、引っ張り強さを求め、初期の値に対する残存率で生崩解性を評価した。また、比較用に市販生分解性プラスチック 6 種類の生崩解性についても検討した。

4.3. 結果と考察

4.3.1. MMA グラフトパルプの熱成形体の強度特性

パルプに対する MMA の重量を 2 倍、BA の量を MMA に対し 0～10 重量%変えた。MMA グラフトパルプを成形温度 110～150 で成形を行った。アクリル酸ブチル (BA) を MMA に対し 10%添加したものは、150 で成形すると金型から流れ出るため、成形体を作ることができなかった。その他の試料は成形体を作ることができた。

BA との共重合量の違いによる、成形体の曲げ強さと成形温度の関係を図 4-1 に示した。

BA と共重合していない試料では 110 の成形温度では曲げ強さが 18MPa しかない、しかし、成形温度が 130 以上では 60MPa で一定の値を示し、130 以上の加工温度があればよいことがわかる。BA を 5%共重合さすことで成形温度 110 でも曲げ強さが 60MPa あり、BA 共重合させていない試料の成形温度 130 と同じ強さを示した。BA を 10%共重合させた試料は成形温度の上昇により、曲げ強さが向上し、成形温度 130 で曲げ強さ 110MPa とほかの試料の 2 倍の強さを示した。加工温度を下げる目的でパルプに MMA と BA との共重合せる

ことは、有効な手段であることがわかった。

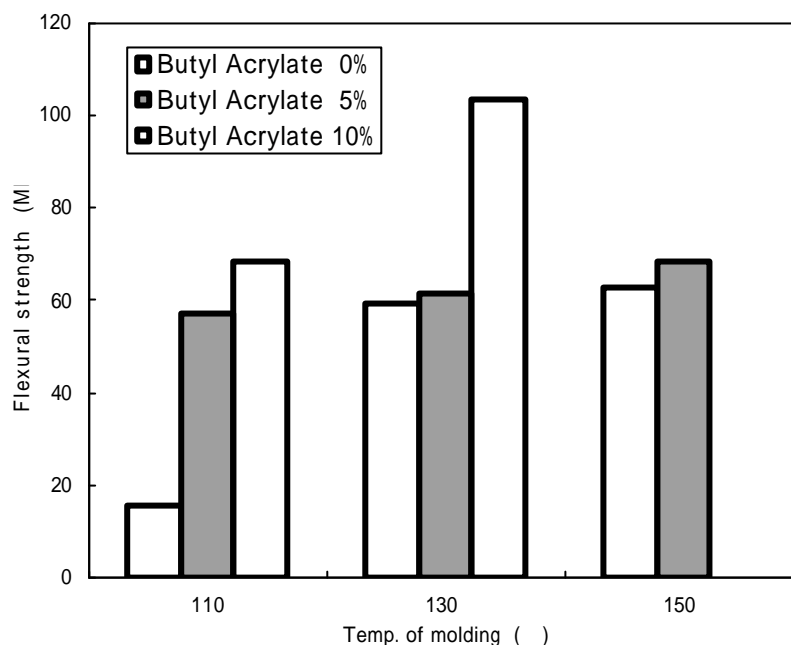


図 4-1 曲げ強さと成形温度の関係

4.3.2. 育苗用ポットの成形

2.2.2.4 で作成した MMA をグラフト重合させた新聞紙を使い育苗用ポットを試作した。しかし、新聞紙同士の接着はあるが、底部の角の部分での紙の破れが発生する問題点があり、深いポットの成形材料には向いていない。そこで、MMA をグラフト重合したレーヨン製спанレース不織布を用いて育苗用ポットを試作した。新聞紙と不織布を用いて試作した育苗用ポットの写真を図 4-2 に示した。



図 4-2 試作した育苗用ポット

4 . 3 . 3 . 熱特性

MMA と BA の共重合体のガラス転移温度を表 4-1 に示した。市販の PMMA に比べ MMA をグラフトしたセル

表 4-1 MMA グラフトセルロースのガラス転移温度

	ガラス転移温度()
PMMA	32.7
MMA grafted Cellulose	26.2
5%BA copolymer	24.2
10%BA copolymer	22.4(24.0)

ロースのガラス転移温度は 6.5 低く、さらに BA を共重合させることによりガラス転移温度を低下させることができた。このことより、BA を共重合させることにより低温での熱加工性を向上させることができた。

PMMA は熱分解により原料モノマーである MMA を 100%回収できる唯一の高分子材料であることが知られている。熱分解ガスクロマトグラフィ - により熱分解温度を変えモノマーの回収率を測定した。使用した MMA グラフトセルロースは MMA を 100%グラフトしたものを用了。図 4-3 に熱分解ガスクロマトグラムを示した。400 から 500 までの熱分解を行ったが生成物は MMA のみで他のものは生成しなかった。グラフトした MMA の 99%を回収できた。セルロースに MMA をグラフト重合したものを使用後不用になった場合でも熱分解によりモノマーを回収できことがわかった。

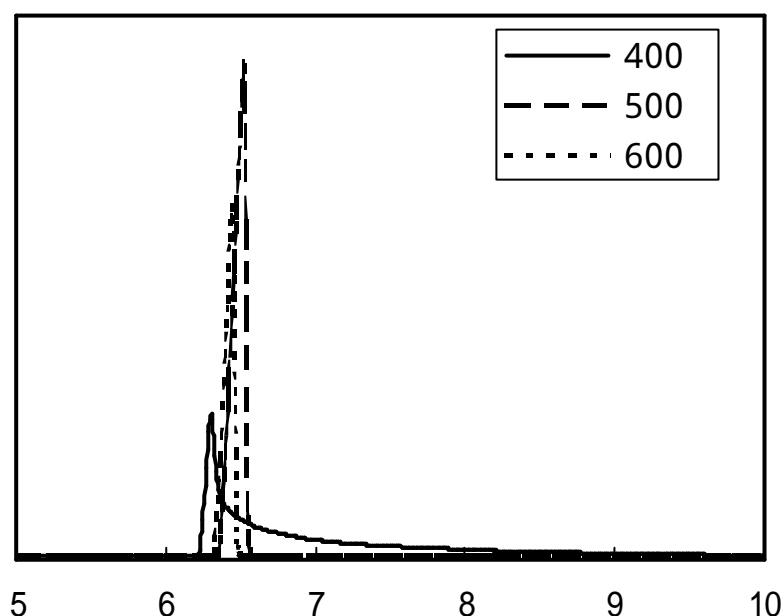


図 4-3 MMA グラフトセルロースの熱分解ガスクロマトグラム

4 . 3 . 4 . 生崩解性

生崩解性プラスチックを森林技術センター敷地内山林に埋め 16 ヶ月までの試料の寸法、重量、引っ張り強さの初期値に対する残存率を表 4-2 に示した。引っ張り強さは降伏点があるものは降伏点強さ、また切断したものは破壊強度で示した。また、降伏のあと破壊した

ものは両方の数値を示した。強さの括弧書きの数値はそれぞれの強さを表している。大きな寸法変化は全ての試料で見られなかった。また、重量変化は原料にでんぷんを使っているマタービーを除いて大きな変化はなかった。引張り強さは MMA グラフトセルロースで 2 ヶ月目まで 88% の強さを示していたが、4 ヶ月以降初期値の 50% の強度まで低下し、他の試料より強度低下が大きかった。16 ヶ月までの試験結果では生崩解性は市販の生崩解性プラスチックとあまり差がなかった。

4 . 4 . まとめ

セリウム塩 () を用いて作成した MMA グラフトセルロースの物性について検討した。その結果以下のことがわかった。

MMA グラフトセルロースの熱成形体の曲げ強さは成形温度 130 で 60MPa あり、BA を共重合することで成形温度を下げることで、曲げ強さも増加した。

生崩解性試験の結果は重量、寸法は 16 ヶ月では大きく変化しなかったが、引っ張り強さは 16 ヶ月で約半分になった。

表 4-2 生崩解試験結果

試料名	平均保持率	0 ヶ月	1 ヶ月	2 ヶ月	4 ヶ月	8 ヶ月	12 ヶ月	16 ヶ月
バイオボール	厚さ	100.0	100.0	99.3	100.0	99.7	101.6	102.0
	幅	100.0	100.0	100.1	99.7	99.8	100.2	100.0
	重量	100.0	99.8	99.2	99.1	98.9	98.8	98.4
	引張降伏強さ	-	-	-	-	-	-	-
	引張り破壊強さ	100 (25.1)	96.8(24.3)	81.6(20.5)	90.6(22.7)	81.0(20.3)	61.1(15.3)	60.1(15.1)
マターピー	厚さ	100.0	93.9	94.2	96.2	93.9	96.3	97.3
	幅	100.0	93.2	93.3	97.6	97.5	98.1	97.0
	重量	100.0	81.8	84.1	78.6	77.5	77.0	73.8
	引張降伏強さ	100(15.6)	126.8(19.8)	102.2(16.0)	-	119.7(18.7)	95.4(14.9)	93.1(14.5)
	引張り破壊強さ	-	-	-	(19.8)	-	-	-
ラクティ	厚さ	100.0	99.9	101.2	100.8	101.0	100.7	101.8
	幅	100.0	100.0	100.0	100.2	100.2	100.4	100.2
	重量	100.0	100.0	100.6	100.1	100.0	100.2	100.3
	引張降伏強さ	100(66.6)	96.9(64.6)	96.3(64.2)	113(75.3)	99.6(66.4)	81.7(54.4)	90.3(60.2)
	引張り破壊強さ	100(56.7)	81.2(46.0)	92.3(52.3)	109.7(62.2)	-	-	-
ビオノーレ	厚さ	100.0	100.2	100.2	100.2	100.1	101.1	101.7
	幅	100.0	100.2	100.5	100.5	100.2	101.1	100.8
	重量	100.0	99.7	99.8	99.6	99.1	99.0	98.5
	引張降伏強さ	100(27.5)	95.4(26.2)	84.1(23.1)	93.4(25.7)	91.6(25.2)	77.1(21.2)	83.1(22.9)
	引張り破壊強さ	-	-	-	-	-	-	-
セルグリーン	厚さ	100.0	100.0	100.0	99.7	99.6	99.4	99.3
	幅	100.0	99.7	99.3	99.3	99.2	99.8	99.7
	重量	100.0	99.6	99.9	99.4	99.2	99.0	98.5
	引張降伏強さ	100(38.8)	105.2(40.8)	107.4(41.7)	84.5(32.8)	85.8(33.3)	75.3(29.2)	79.3(30.8)
	引張り破壊強さ	-	-	-	-	-	-	-
ユーバック	厚さ	100.0	99.9	100.1	100.7	100.3	101.4	101.4
	幅	100.0	100.3	100.0	100.0	99.8	100.7	100.5
	重量	100.0	99.9	100.0	99.8	99.7	100.8	99.3
	引張降伏強さ	100(30.2)	93.1(28.2)	90.5(27.4)	97.5(29.5)	97.0(29.3)	84.2(25.4)	84.6(25.6)
	引張り破壊強さ	-	-	-	-	-	-	-
MMA グラフト セルロース	厚さ	100.0	97.3	98.9	97.5	98.9	98.8	97.4
	幅	100.0	106.2	106.5	106.4	106.5	106.1	101.1
	重量	100.0	99.9	99.8	99.7	99.6	99.8	99.8
	引張降伏強さ	-	-	-	-	-	-	-
	引張り破壊強さ	100(26.6)	82.2(21.9)	88.7(23.6)	53.8(14.3)	52.6(14)	57.7(15.3)	50.7 (13.5)

第5章 メタクリル酸メチルグラフト木材成形体の物性

5.1 はじめに

木質材料にグラフト重合の手法を用いて木材とプラスチックの複合体を作ること第3章で報告した。第3章で作成した MMA グラフト木材を用い成形体を作成し、その物性について報告する。

木材とプラスチックの複合体は、多く研究されている。木材にメタクリル酸メチル (MMA) を含浸・硬化させ複合させる方法¹⁾、木材とプラスチックを混合し熱成形し木材プラスチック複合体を作る方法などが代表的なものである。さらに、白石や松田らが研究しているように木材細胞壁を構成している成分を変性してプラスチックと複合させ方法もあり、木粉をエステル化すると熱可塑性になり熱可塑性樹脂と混練・複合が容易になることなどが明らかにされている。

本研究で採用した方法は、木材とプラスチックを化学的に結合させ、しかも木材形質を保たせるものであり、軽く通気性に富む木材と構造強度をもつプラスチックの特性が相補的に現れるものと期待できる。

5.2 実験

5.2.1 材料

スギ (*Cryptomeria japonica* D. Don) 木粉は 10 メッシュふるいを通すものを 105℃ で乾燥し使用した。MMA グラフト木材は Ce^{4+} を使いスギ木粉に対し 10% MMA を重合したものをを用いた¹⁾。ポリメタクリル酸メチル (PMMA) はナカライテスク(株)製の重合度 7000 ~ 7500 の物を用い、アセトンで木材をしめらせた後、木材とポリメタクリル酸メチルを混合し、乾燥させた。

5.2.2 熱成形

(株)神藤金属工業製熱プレス AWFA-37 を使い 20cm × 8cm のプレス型を用い、成形圧 5、10、15MPa、成形温度 130、150、170、190℃、成

形時間10分の条件で熱プレス成形し、厚さ2mmの成形体を作成した。
MMAグラフト木材および木材とPMMAの混合条件と成形条件を表5-1に示す。

表中のPMMAの量はグラフト分と添加ホモポリマ-を加算した値である。

表5-1 成形条件

混合比 (wt.%)	Grafted Wood	2	1	1				2	
	Wood				2	1	1		2
	PMMA [*]	1	1	2	1	1	2	1	1
成形圧 (MPa)		5						10、15	
成形温度 ()		130、150、170、190						170	

* (grafted polymer)+(homopolymer)

5.2.3. 試験方法

熱成形した材料を幅1cm、長さ6cmに切断して曲げ試験用材料とし、マイクロメーターとノギスで寸法測定し、JIS K 6911により試験速度2mm/min、支点間距離4cmで曲げ試験を行った。

吸水試験用材料は5×5cmに切断して使用した。試験片はマイクロメーターとノギスで寸法を測定した。40℃で24時間試料調整した後、20℃の温度で24時間吸水試験を行った。

吸放湿試験および寸法安定性用材料は5×5cmに切断して使用した。試験片はマイクロメーターとノギスで寸法を測定した。吸放湿試験および寸法安定性は温度20℃湿度65%で2週間試料を調整した後、温度25℃湿度90%、温度25℃湿度50%に湿度条件を変え重量及び寸法を測定した。

熱伝導率は京都電子工業製熱伝導率測定装置を使い測定した。

熱分解試験は島津製作所製熱分解炉PYR-4付きガスクロマトグラフGC-17Aを用い、分解温度を400、500、600℃で生成す

るメタクリル酸メチルの量を測定した。

5.3. 結果及び考察

5.3.1. 熱成形性および加工性

表 1 に示した条件で成形を行ったが、木材と PMMA を 2 対 1 に混合した場合、成形温度 130℃ 成形圧 5MPa では形を保持した成形体は得られなかった。しかし、グラフト重合体と PMMA を 2 対 1 に混合した試料では成形体を作成することができた。このように木材に MMA をグラフトすることにより木材の熱成形性を向上させることができた。また、グラフト重合体および木材と PMMA を 1 対 2 に混合し 190℃ で、成形すると金型から成型物が流れ出るために試験用の成形体は作れなかった。PMMA の量の少ないグラフト重合体と PMMA を 1 対 2 に混合した場合でも成形温度 170℃ 成形圧 15MPa では成型物が金型から流れ出た。木材に MMA をグラフト重合させることで木材と PMMA を混合した物に比較して成形性を改善できた。

5.3.2. 曲げ強さと比重

PMMA と木材の混合割合を変えたときの成形温度と曲げ強さの関係を図 5-1、図 5-2 に示す。

木材対 MMA が 1 対 2 では、成形温度が上がるとともに曲げ強さの強くなるが、成形温度が 170℃ 以上では MMA グラフト木材と木材を用いた場合、それぞれ曲げ強さは 35 MPa と 25MPa でほぼ一定の値を示す。同じ成型温度では MMA グラフト木材の方が木材と MMA を混合して成型した物より約 10 MPa 曲げ強さが強い。木材対 MMA が 1 対 1 では、成形温度の上昇とともに曲げ強さは強くなる。木材と MMA を混合した試料は、成形温度 130、150℃ とも 10 MPa であった。木材対 MMA が 1 対 2 も、成形温度の上昇とともに強度が増加した。しかし、MMA グラフト木材は成形温度 130℃ でも、曲げ強さが 27 MPa あり低い成形温度でも強い強度を示した。

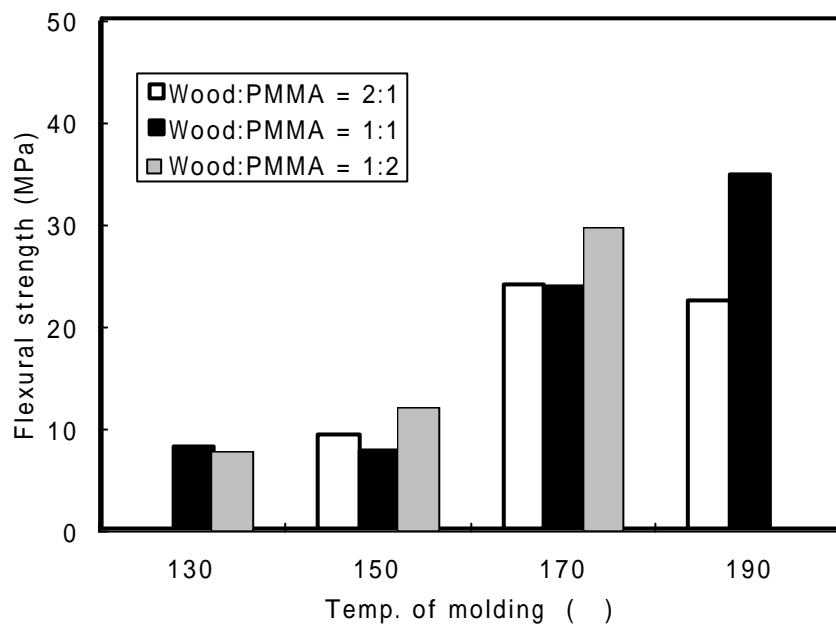


図 5-1 木材と PMMA の混合体曲げ強さ

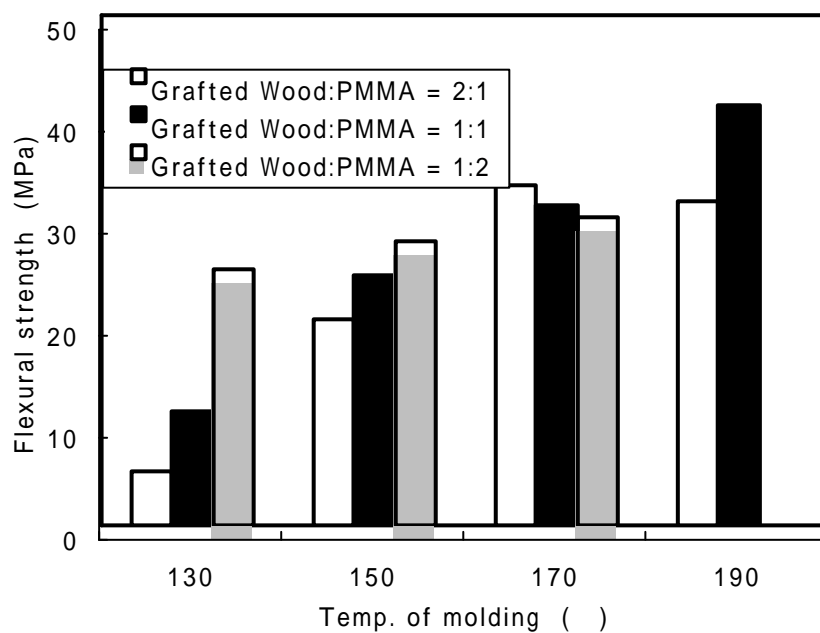


図 5-2 MMA グラフト木材と PMMA 混合体の曲げ強さ

MMA グラフト木材は成形温度 170 で曲げ強さ 35 MPa で、PMMA の混合量割合 0.5 から 2 までの範囲では PMMA の量に影響されない。

比重と成形温度の関係を図 5-3 に示した。木材と MMA の混合割合を変えると成形温度上昇とともに比重は大きくなる傾向がある。また、木材対 MMA が 1 対 2 では MMA グラフト木材の比重は成形温度にあまり影響されなくほぼ 1 であった。図 5-3 に比重と曲げ強さの関係の図を示した。MMA グラフト木材と木材に PMMA を混合した物とも、比重と曲げ強さには相関関係があり、曲げ強さが大きい物は比重が大きい。

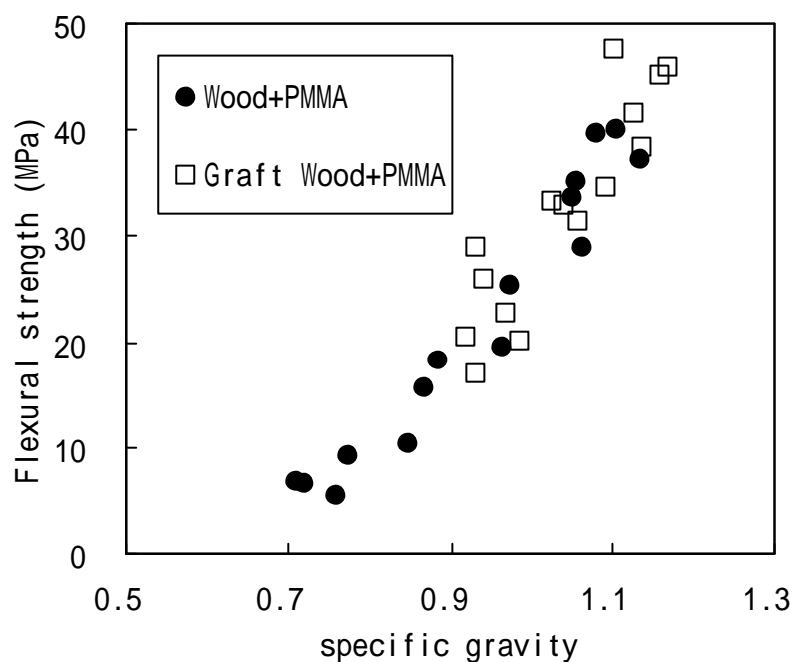


図 5-3 曲げ強さと比重の関係

5.3.3. 吸水率

図 5-4 に木材と PMMA を 1 対 1 に混合した場合の吸水率を示した。成形温度が高いほど重量、体積変化とも小さく、成形温度が高いほど耐水性が高い。MMA グラフト木材と PMMA を混合したものが、単に木材と PMMA を混合したものより変化が小さい。MMA を木材にグラフトすることにより、木材の PMMA の塗れ性が向上して耐水性があがった。木材と PMMA の混合割合の違う場合も同様の結果が得られた。

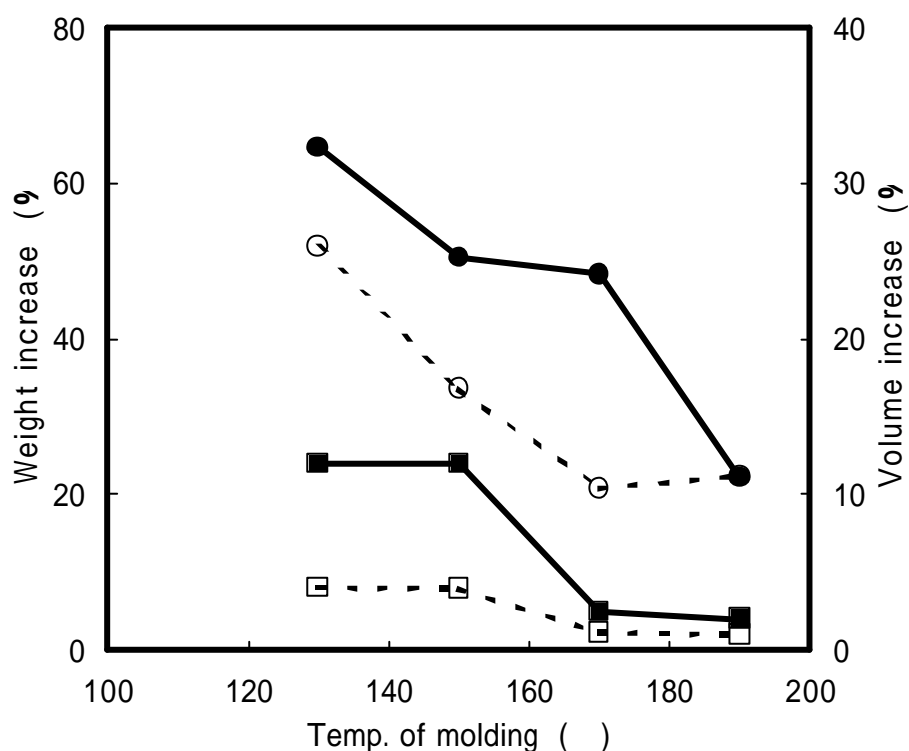


図 5-4 吸水試験結果 (Wood/PMMA : 1/1)

Wood+PMMA: weight increase , volume increase

Grafted Wood+PMMA: weight increase , volume increase

図 5-5 に成形温度 170 ℃での木材と PMMA の混合割合と重量、体積変化の関係を示した。PMMA 対木材の混合割合 1 対 2 において、木材と PMMA を混合した試料は吸水後重量が 75%、体積が 30% 増加し、耐水性が低いことがわかる。一方、MMA グラフト木材の場合、重量が 24%、体積が 8% しか変化してなく、木材と PMMA を単に混合したものより耐水性が高い。PMMA 対木材の混合割合 1 対 1 においても、重量、体積変化はそれぞれ、50%、16%、および 24%、8% であり同様な傾向を示す。他の混合割合、成形温度でも同様な結果が得られた。

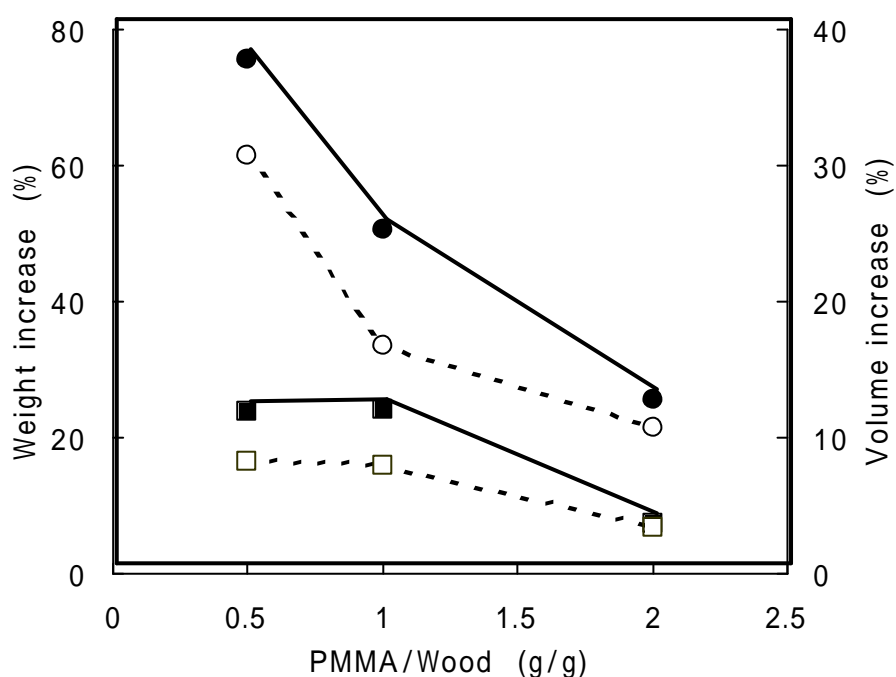


図 5-5 吸水試験結果 (成形温度 170 ℃)

Wood+PMMA: weight increase , volume increase

Grafted Wood+PMMA: weight increase , volume increase

5.3.4. 寸法安定性および吸放湿特性

図 5-6 に成形温度 170℃、木材と PMMA 混合比 1 対 1、温度 25℃ で湿度を 50%、90% に変化させたときの湿度 20%、湿度 60% に対する寸法変化を示した。スギは湿度 90% で変化率は当初 1.035 であり、試験回数が増えるにしたがい 1.05 に増大した。木材と PMMA の混合体は湿度 90% で 1.025、湿度 50% で 1.013 の範囲で変化した。MMA グラフト木材と PMMA の混合体は、湿度 90% で 1.008、湿度 50% で 0.997 の範囲で変化した。変化率はスギ、木材と PMMA の混合体、MMA グラフト体の順に小さくなり、木材に MMA をグラフトさせることにより、寸法安定性を大幅に改善することができた。

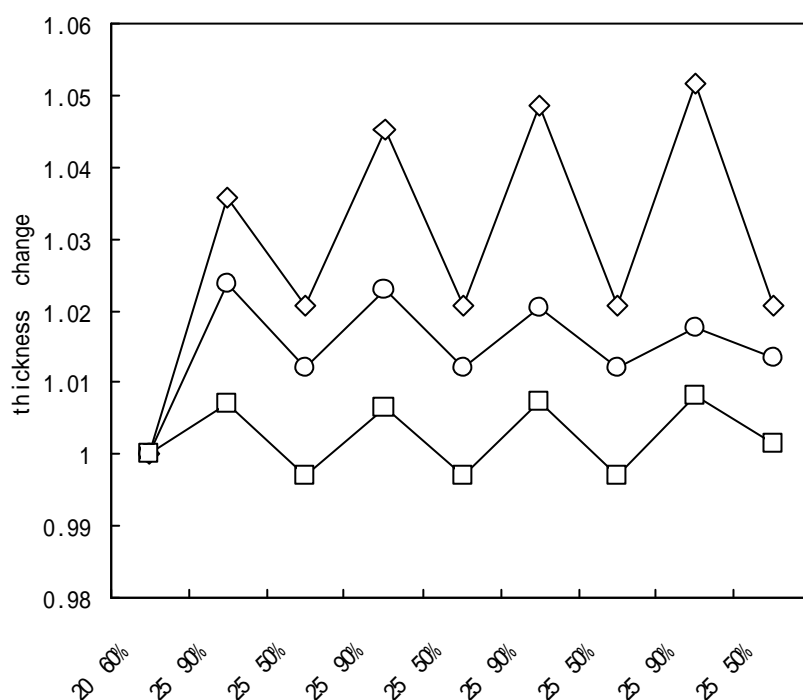


図 5-6 湿度を変化させたときの寸法変化
(成形温度 170℃、混合比 1 対 1)
スギ Wood+PMMA Graft Wood+PMMA

木材は構造中に細孔があり、調湿機能を持っていることが知られている。湿度を変化させた時の重量変化を図 5-7 に示した。

湿度を 90% から 50% まで変化させたとき重量差は、スギで 8%、木材と PMMA の混合体で 3%、MMA グラフト木材と PMMA の混合体で 1.5% である。これより、各材料 1kg 当たりそれぞれ 80g、30g、15g の調湿能力があることがわかる。重量変化はスギ、木材と PMMA 混合体、MMA グラフト木材と PMMA 混合体の順に小さい。木材に MMA をグラフトさせることに寸法安定性は向上したが、木材の持っている特徴としての調湿機能は低下した。しかし、一般に使われている高分子材料は調湿機能を持っていない、木材の特長を一部残した材料ができた。

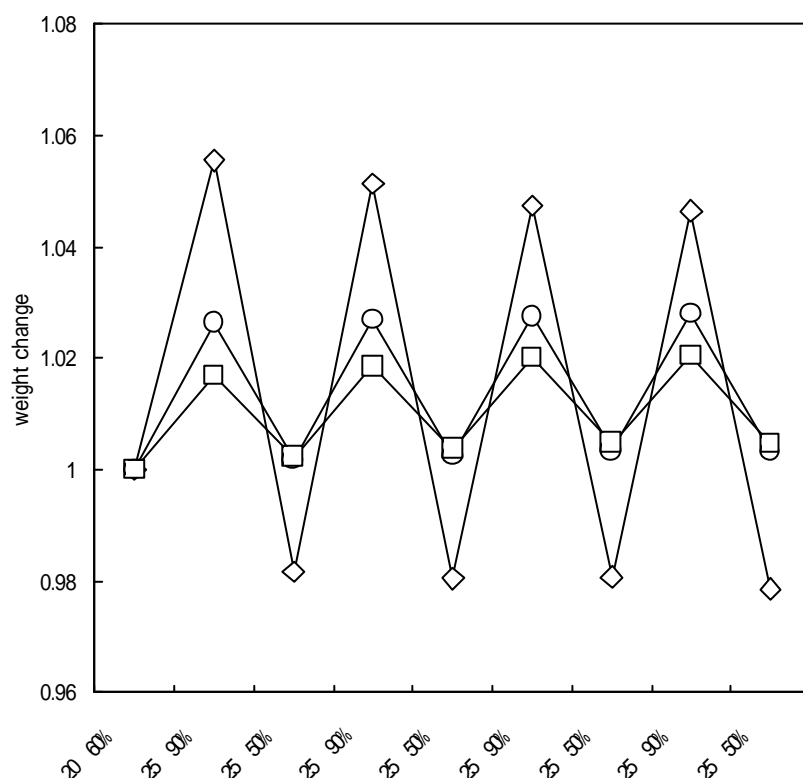


図 5-7 湿度を変化させたときの重量変化

(成形温度 170 、 混合比 1 対 1)

スギ Wood+PMMA Graft Wood+PMMA

5.3.5. 熱特性

木材中には空隙があり、熱伝導率が小さく断熱性や保温性に優れた材料である。今回試作した試料の熱伝導率は0.15から0.18 W/m・K の値を示した。スギの熱伝導率 0.167W/m・K とほぼ等しい値を示した。また、同じ混合割合では成形温度が高いほど高い熱伝導率を示し、熱成形により密な材料になっており、比重のとの相関がある。高分子材料の熱伝導率より小さく断熱用途に使えると考えられる。

表 5-2 熱伝導率 (W/m・K)

		Temp. of molding ()			
		130	150	170	190
Sugi	0.1670	-	-	-	-
WOOD:PMMA=2:1	-	-	0.1752	0.1883	0.1645
WOOD:PMMA=1:1	-	0.1540	0.1727	0.1784	0.1846
WOOD:PMMA=1:2	-	0.1615	0.1453	0.1637	-
GraftWOOD:PMMA=2:1	-	0.1732	0.1819	0.1704	0.1757
GraftWOOD:PMMA=1:1	-	0.1683	0.1705	0.1803	0.1816
GraftWOOD:PMMA=1:2	-	0.1451	0.1614	-	-

さらに、第4章で述べたように、PMMA は熱分解によりモノマーである MMA がほぼ 100%回収される高分子材料として知られている。木材にメタクリル酸メチルをグラフト重合しているので、使用後は原料モノマーの回収再利用できると考えられ、熱分解についても検討した。

MMA を木材に対し 10%グラフト重合した試料および、PMMA を混合後成形した試料について生成 MMA の量を測定した。その結果、MMA グラフト体ではグラフト量に相当する MMA を回収できた。また、PMMA と混合した木材でも添加量に相当する MMA が回収された。モノマーを熱分解で回収する際には、木材成分は影響しないことがわかり、使用後熱分解によりモノマーが回収できる材料である。

5 . 4 . まとめ

MMA をグラフト重合させた木材を用いて、熱成形により成形体を作成し、その物性を測定した。

木材に MMA をグラフト重合させることにより、単に木材と PMMA を混合した物に比して、同じ成形温度では曲げ強さを強くすることができ、木材と PMMA を同量混合したものでは成形温度 170 で MMA をグラフト重合した試料を使うことにより曲げ強さを 10MPa 強くすることができた。

MMA をグラフト重合したことにより、吸水率が下がり耐水性を向上させることができた。この反面、吸湿機能は低下した。また、寸法安定性も向上し温度 25 で湿度を 50% から 90% まで変化させても 1% しか変化しなかった。

熱伝導率が木材とほぼ等しい材料が得られ、木材と同じ程度の断熱、保温性が期待できる。熱分解により原料モノマーをほぼ 100% 回収できた。

5 . 5 . 参考文献

- 1) R.M.Rowell,Ed.; "The Chemistry of Solid Wood",p.257,ACS No.207(1984)
- 2) N.Shiraishi et al.;D.S.Hon,Ed, "Graft Copolymerization of Lignocellulose Fibers" p.321-348(1982)
- 3) H.Matsuda; Wood Sci. Technol.,21,75-88(1987)
- 4) 梶田 ; 木材保存,24,p358(1998)

第6章 縮合反応による木材とメチルメタクリレート誘導体の反応

6.1. はじめに

第3章、第5章で、熱接着できる木材誘導体調製法の確立を目指し、化学修飾法として、 Ce^{4+} を用いたグラフト重合による木材の改質について述べてきた。

本章では官能性ポリマーと木材の反応による木材の改質について検討した。官能性ポリマーとしてはメタクリル酸グリシジル(GMA)、アクリル酸、メタクリル酸メチル(MMA)、アクリル酸ブチル(BA)の共重合により作成したポリマーエマルジョンを用いた。GMAのエポキシ基と木材中のグルコース単位の水酸基との反応を利用して木材とポリマーを結合させる。また、BAは成形温度を低下させ、低温での加工性を付与するために添加した。

本章では、反応性ポリマーの合成および熱成形体の物性について述べる。

6.2. 実験

6.2.1. 原料、試薬

スギ(*Cryptomeria japonica* D. Don)木粉は10メッシュふるいを通すものを105℃で乾燥し使用した。メタクリル酸グリシジル、アクリル酸、メタクリル酸メチル、アクリル酸ブチルは和光純薬製(特級)を用いた。重合開始剤には和光純薬製(特級)2,2-アゾビス(2-アミジノプロパン)を用いた。

6.2.2. ポリマーの合成

所定量のメタクリル酸グリシジル、アクリル酸、メタクリル酸メチル、アクリル酸ブチルおよび蒸留水を1リットル丸底フラスコに入れ、重合開始剤の2,2-アゾビス(2-アミジノプロパン)を0.2g加えた。攪拌機で攪拌しながら窒素雰囲気中80℃で8時間反応させ

た。表 6-1 に合成条件と仕込みを示した。

表 6-1 反応性エマルジョン合成条件

Methyl Methacrylate (g)	40
Acrylic Acid (g)	2
Glycidyl Methacrylate (g)	0, 4, 8, 16
Butyl Acrylate (g)	0, 2, 4
2,2-Azobis(2-amidinopropene)Dihydrochloride (g)	0.2
Water (ml)	500
Temperature ()	80
Time (hr)	8

6 . 2 . 3 . 木材とポリマーの反応

80 g の木材を入れた 2 リットルビーカーに、6 . 2 . 2 . で合成したポリマー（エマルジョン）全量を加え攪拌した後、加熱して木材とポリマーを 1 昼夜反応させた。105 で乾燥した。収率は以下の式で求めた。

収率(%) = 反応後の重量 / 加えたモノマーと木材の全重量 × 100

6 . 2 . 4 . 熱成形

(株)神藤金属工業製熱プレス AWFA-37 を使い 20cm × 8cm のプレス型を用い、成形圧 5MPa、成形温度 130、150、170 、成形時間 10 分の条件で熱プレス成形し、厚さ 2mm の成形体を作成した。

6 . 2 . 5 . 試験方法

熱成形した材料を幅 1cm、長さ 6cm に切断して曲げ試験用材料とし、マイクロメーターとノギスで寸法測定し、J I S K 6 9 1 1 により試験速度 2mm/min、スパン間隔 4cm で曲げ試験を行った。

吸水試験用材料は 5 × 5cm に切断して使用した。試験片はマイクロメーターとノギスで寸法を測定した。40 ℃ で 24 時間試料調製した後、20 ℃ の温度で 24 時間吸水試験を行った。

6.3. 結果と考察

6.3.1. ポリマーの合成および木材との反応

8 時間反応後、反応液から原料モノマーの臭いがなく、ほぼ 100% 反応したと思われる。事実、合成したエマルジョンと木材とを反応させた後の収率は 97 から 99% であった。図 6-1 に合成したポリマーの写真を示した。直径約 0.2 μm の球状粒子をしている。ポリマーと反応後の木材は原料木材より濃い黄色に着色している。

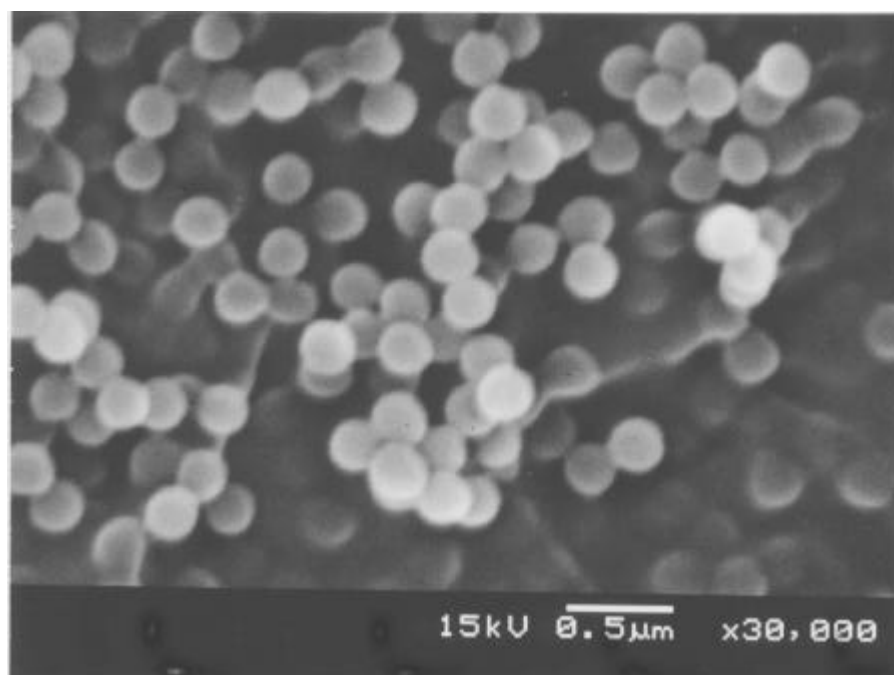


図 6-1 合成したポリマーの SEM 写真

6.3.2. 曲げ強さ

図 6-2 にメタクリル酸グリシジルの添加量と曲げ強さの関係を示した。メタクリル酸グリシジルを添加することにより曲げ強さは低下した。加工温度 150 ℃ および 170 ℃ でメタクリル酸グリシジル添加量

8g において強さが増し、添加量が増えるとまた強さが低下している。
この原因は、エポキシ基の量の増加によるものと思われる。

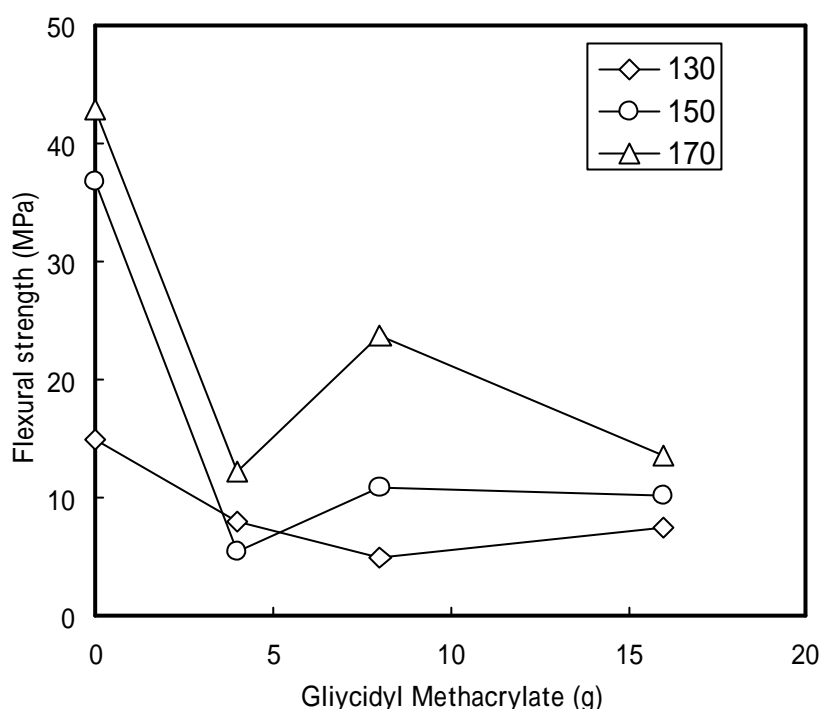


図 6-2 メタクリル酸グリシジルの添加量と曲げ強さの関係

Wood 80g ; Acrylic Acid 2g ; Methyl Methacrylate 40g

メタクリル酸グリシジルを添加すると曲げ強さが低下するのは、共重合によってガラス転移点が低下する、あるいは橋かけ密度の増加によって柔軟性が低下するという相反する 2 つ原因が考えられる。前章で加工温度を下げる目的で加えたアクリル酸ブチルを加えた。このどちらが原因かを確認した。図 6-3、6-4、6-5 にアクリル酸ブチル添加量と曲げ強さの関係を示した。図 6-3 ではメタクリル酸グリシジルを添加しない場合のアクリル酸ブチルの添加効果を示している。アクリル酸ブチルの量の増加に伴い曲げ強さは低下した。成形体は弾力を持っておりアクリル酸ブチルにより成形体は柔らかくなり曲げ強さは低下した。図 6-4 はメタクリル酸グリシジル添加量 4g でのアクリル酸ブチルの添加効果を示している。アクリル酸ブチ

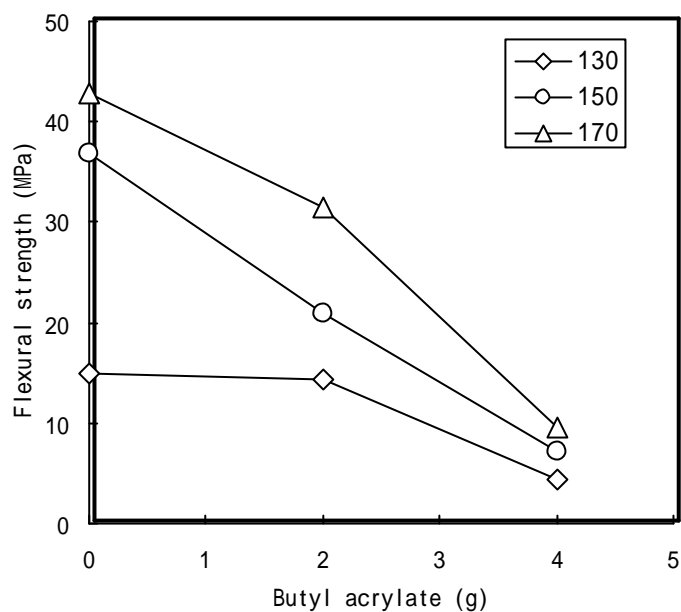


図 6-3 アクリル酸ブチルの添加量と曲げ強さの関係 (メタクリル酸グリシジル添加 0)

Wood 80g ; Acrylic Acid 2g ; Methyl Methacrylate 40g

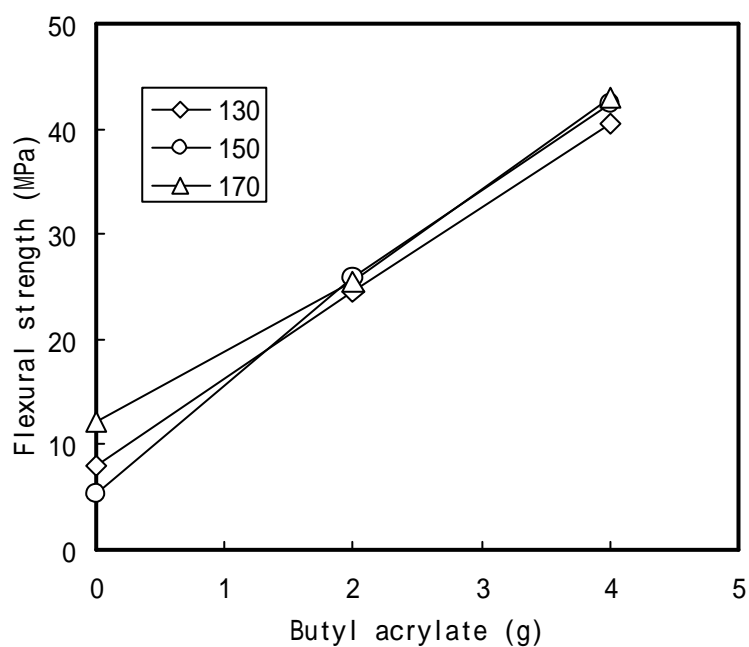


図 6-4 アクリル酸ブチルの添加量と曲げ強さの関係 (メタクリル酸グリシジル添加 4g)

Wood 80g ; Acrylic Acid 2g ; Methyl Methacrylate 40g

ルを添加した場合より曲げ強さは添加量 2 g で 25MPa、添加量 4g で 40MPa を示し、添加量の増加にともない曲げ強さは増加した。また、加工温度による違いはなく、アクリル酸ブチルの添加により加工温度を下げられた。また、第 5 章で記述したように木材と PMMA を単に混合した場合の曲げ強さは木材と PMMA の混合比 2 対 1 の条件で、成形温度 150 で 10 MPa、170 で 25MPa である。これに反してエマルジョン反応木材では成形温度 130 で 40MPa の強度があり、官能性ポリマーにより木材の改質ができた。図 6-5 はメタクル酸グリシジル添加量 16g でのアクリル酸ブチルの添加効果を示している。アクリル酸グリシジルの添加量が 16g になるとアクリル酸ブチルを添加しても添加効果が認められない。

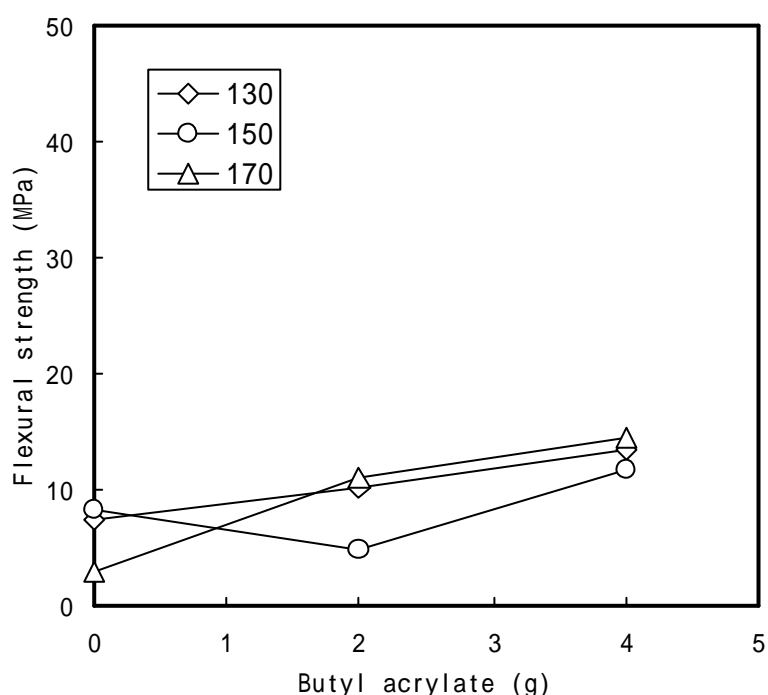


図 6-6 アクリル酸ブチルの添加量と曲げ強さの関係（メタクル酸グリシジル添加 16g）

Wood 80g ; Acrylic Acid 2g ; Methyl Methacrylate 40g

6.3.3. 吸水率

表 6-2 に吸水試験による重量変化を示した。メタクリル酸グリシジルの量が 8g 以上になると 130 で成形した試料は水中で膨潤して 24 時間後には形を留めていなかった。成形温度 150、170 ではアクリル酸ブチル添加量の増加にともなって吸水率は下がりアクリル酸ブチルの添加により耐水性が向上している。また、メタクリル酸グリシジル添加量 4g、アクリル酸ブチル添加量 4g では成形温度による吸水率の影響が少なく、曲げ試験の結果と一致している。

表 6-2 吸水試験結果

Methyl Methacrylate (g)		40	40	40	40	40	40	40	40	40	40
Acrylic Acid (g)		2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
Glycidyl Methacrylate (g)		0	4	4	4	8	8	8	16	16	16
Butyl Acrylate (g)		0	0	2	4	0	2	4	0	2	4
Temp. of molding ()	130	78.4	141.1	59.1	55.5	*	*	*	*	*	114.6
	150	42.6	78.6	46.3	45.5	75.1	43.5	64.5	75.6	*	62.8
	170	25.1	52.0	31.1	49.0	36.2	38.2	40.9	51.9	54.0	33.7

* 吸水試験により崩壊

6.4. まとめ

メタクリル酸グリシジル、アクリル酸、メタクリル酸メチル、アクリル酸ブチルの共重合により作成した官能性ポリマーと木材の反応による木材の改質について検討した。

木材の半量の官能性ポリマーと反応させることにより、成形温度 130 においても曲げ強さ 40 MPa を示し、木材と PMMA との混合物成形体の曲げ強さ 10 MPa に対し、4 倍の曲げ強さを示した。

メタクリル酸メチルに対するメタクリル酸グリシジル、アクリル酸ブチルの混合割合は最適値があり、メタクリル酸メチルの量に対し、メタクリル酸グリシジル、アクリル酸ブチルをともに 10% 加えたものが低温での熱加工性、曲げ強さ、吸水率ともよかった。

第7章 セルロースを出発原料とした凝集剤の開発

7.1. はじめに

産業排水処理施設で発生する汚泥は、そのままでは脱水することができず、高分子凝集剤を添加してフィルタプレスなどの脱水機で処理されている。主に使われている高分子凝集剤としてはポリアクリルアミドがあるが、その粘ちょう性のため凝集体のろ過速度が遅く、脱水ケーキの含水量が多いなどの欠点がある。

そこで、セルロースの構造に着目し、セルロースにグラフト重合の手法でアミド基を導入して凝集剤の開発を試みた。ろ過にセルロース誘導体を使う例として、脱水ケーキの含水率を下げる目的でセルロース誘導体と高分子凝集剤とを組み合わせる使用が試みられている^{1) 2)}。セルロース誘導体としてはカチオン化ヒドロキシエチルセルロースやカルボメチルセルロースなどが使われている。高分子凝集剤としてはアクリレート系高分子凝集剤が使われている。また、直接新聞古紙を加えてろ過速度を上げる試みがされている。しかしこの方法では、セルロースへの凝集体の捕捉が完全でない危険が残る。

本研究では、セルロース骨格を崩すことなくアミド基やアミノ基を導入し、高分子凝集剤を併用しなくても凝集沈殿物と水との分離を容易に行え、迅速に処理できる凝集剤を開発することを目的とした。

7.2. 実験

7.2.1. セルロースに官能基の導入

7.2.1.1. 材料、試薬

セルロース材料にはNBKPパルプおよび高知県内の製紙会社より排出される製紙スラッジを用いた。アクリルアミド、アクリロニトリルは関東化学製、硫酸（特級）、水酸化ナトリウム（特級）はナカライ化学薬品製、硝酸2アンモニウムセリウムは和光純薬製（特

級) 2,3 - エポキシプロピルトリメチルアンモニウムクロライド`
はナガセケムテックス(株)製を用いた。

7 . 2 . 1 . 2 . アクリルアミド重合セルロースの合成

500ml 三角フラスコに 1 g パルプと水 200ml と所定量のアクリルアミドを加えた後、硝酸で pH4 に調整した。次に、所定量の硝酸 2 アンモニウムセリウムを加えスターラーで攪拌しながら窒素雰囲気下で反応させた。8 時間後ろ過し、水で洗浄し、105 ° で乾燥した。

500ml 三角フラスコにパルプ 1 g と水 200ml と所定量のアクリロニトリルを加えた後、硝酸で pH4 に調整した。次に、所定量の硝酸 2 アンモニウムセリウムを加えスターラーで攪拌しながら窒素雰囲気下で反応させた。8 時間後ろ過し、水で洗浄し、105 ° で乾燥した。

合成したアクリロニトリル重合セルロース 10g を 500ml ビーカに入れ、氷浴で冷やしながら、50 % 冷硫酸 125ml を攪拌しながら加え、氷浴で 2 時間反応させた後、室温で 1 昼夜反応させた。ろ過、水洗し、105 ° で乾燥させた。セルロース中のアミド基の量は水酸化ナトリウムで処理し、アミド基をカルボキシ基に変え塩酸で滴定して求めた。

アクリロニトリル重合セルロース、アクリルアミド重合セルロースは日本電子(株)製フーリエ赤外分光光度計 JIR-6500 で KBr 錠剤法により赤外吸収スペクトルを測定した。

7 . 2 . 1 . 3 . セルロースへのカチオン性の付与

500ml にパルプ 20g およびアクリルアミド重合セルロース 20g を水 200ml、水酸化ナトリウム 1g を入れ、50 ° で 1 時間攪拌する。2,3 - エポキシプロピルトリメチルアンモニウムクロライド` (80 % 溶液) 5g を加え 50 ° で 4 時間反応した。反応後塩酸で水酸化ナトリウムを中和した後ろ過乾燥した。

7.2.2.ろ過性能試験

図7-1に示した粒度分布を持っている平均粒径 $7.8\mu\text{m}$ のカオリンを用いてろ過性能試験を行った。

2000mg/lに調製したカオリン懸濁液500mlに所定量のアクリルアミド重合セルロースを添加して10分間攪拌した後、11cm ブフナーロートを使いアドバンテック東洋製ろ紙 No.2 でろ過し、ろ液量の時間経過を測定した。また、400ml までのろ液の濁度を東京電色製濁時計 T-2600DA で測定した。

第一工業製薬(株)製ポリアクリルアミド凝集剤ハイセット PN-750 (分子量 1500 万) を比較試験に用いた。

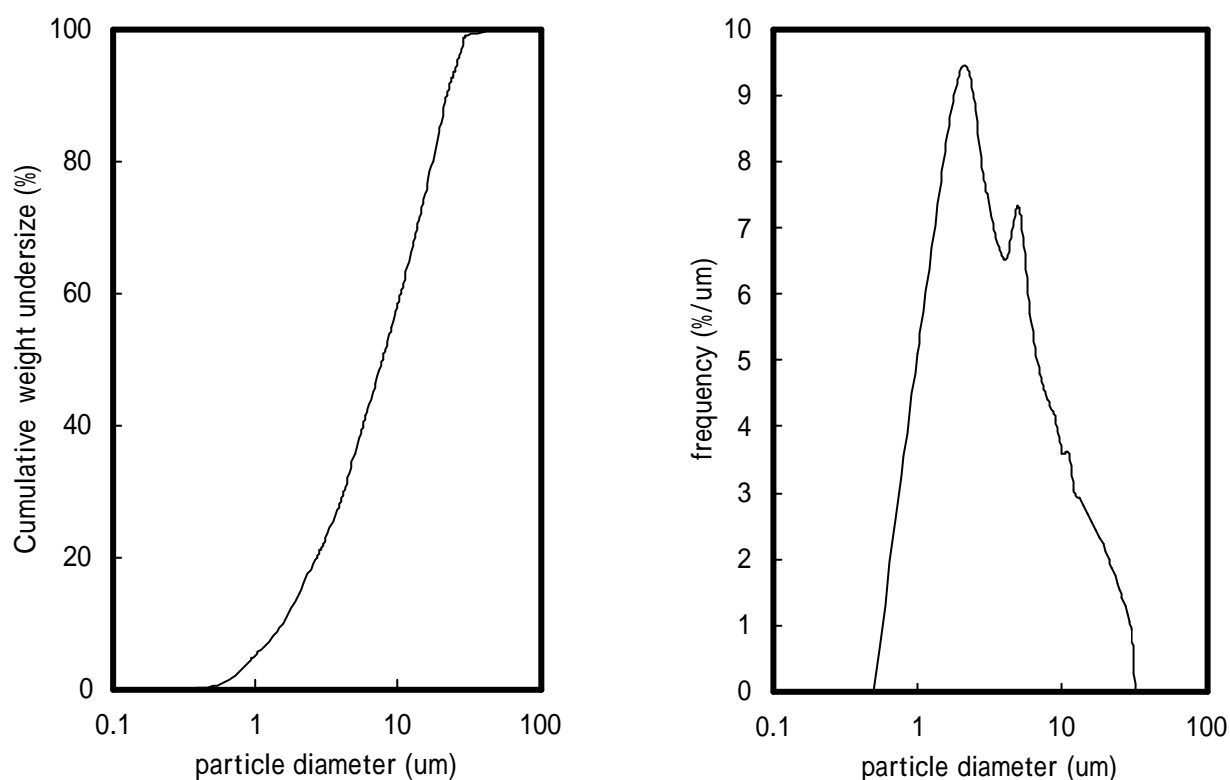


図 7-1 カオリン粒度分布

7.3. 結果および考察

7.3.1. アクリルアミド重合セルロースの合成

パルプに対するアクリルアミドの量を3倍(重量)まで変えて重合を行ったが、原料パルプに対し重量30wt.%増のアクリルアミド重合物はセルロースでしか得られなかった。

そこで、アクリロニトリルをグラフト重合させた後、硫酸で処理してニトリル基をアミド基に変え、アクリルアミド重合セルロースを作成することとした。

パルプに対するアクリロニトリルの量を変えて重合を行い、アクリロニトリル量と収量の間関係を図7-2に示した。収量はパルプに対し2.5倍(重量)のアクリロニトリルで200wt.%、4倍で300wt.%

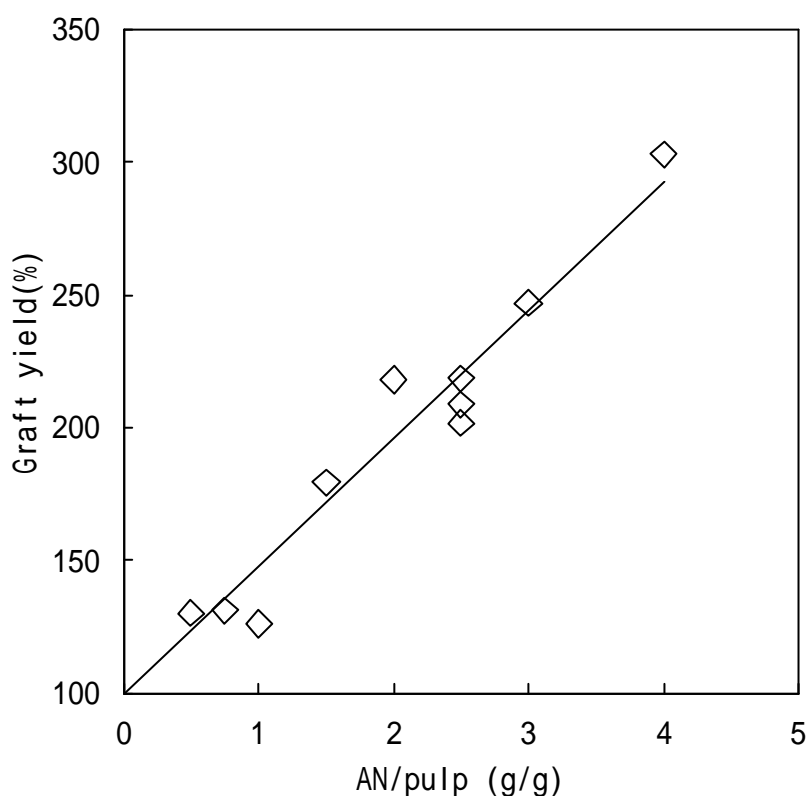


図 7-2 アクリロニトリル量とグラフト収率の関係

Cellulose 1g; $\text{Ce}(\text{NH}_4)_2(\text{NO}_3)_6$ 0.2g; Water 200ml

とアクリロニトリル量の増加とともに増加し、パルプに対するアクリロニトリルの量に比例して増加した。

アクリロニトリルを 86wt % グラフト重合したセルロースを硫酸で処理し、68wt % のアクリルアミド重合セルロースを得た。得られたアクリルアミド重合セルロース中のアクリルアミド量は 36wt % であった。アクリロニトリルのニトリル基の 39% がアミド基に変わっている。

図 7-3 にセルロースとアクリロニトリル重合セルロースおよびアクリルアミド重合セルロースの赤外吸収スペクトルを示した。

アクリロニトリルをグラフト重合させることにより 2260cm^{-1} と 1460cm^{-1} にピークが現れアクリロニトリルがグラフト重合したことが確認できた。硫酸で処理することにより 1695cm^{-1} にピークが現れニトリル基がアミド基に変わっている。しかし 2260 と 1460cm^{-1} のピークが残っており 50% 硫酸処理では完全にニトリル基をアミド基に変換できなかった。

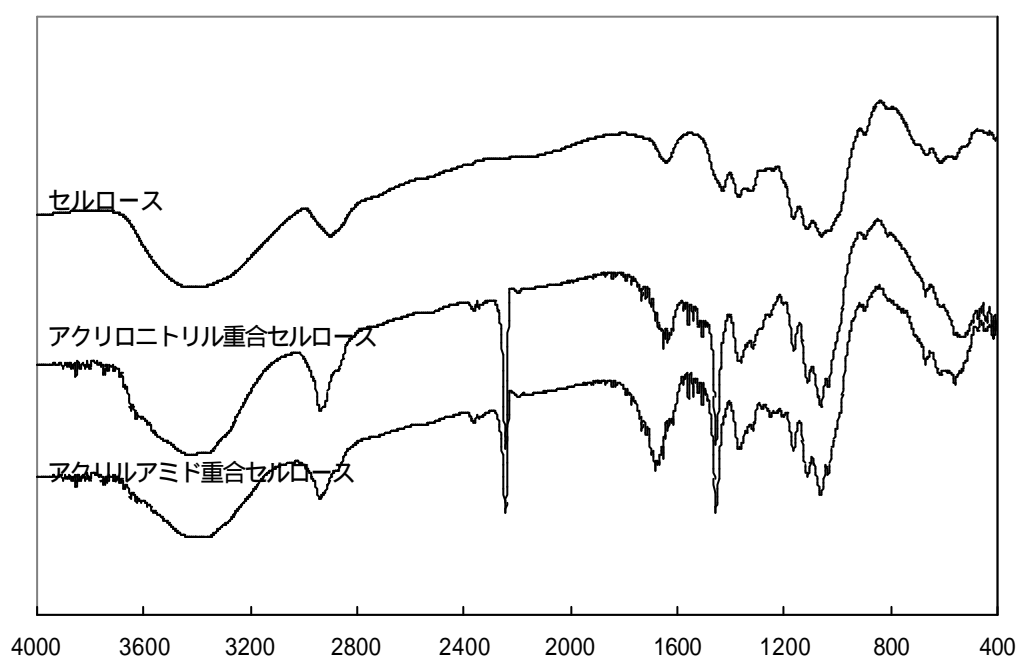


図 7-3 グラフト重合体の赤外吸収スペクトル

7.3.2. セルロースへのカチオン性の付与

2,3-エポキシプロピルトリメチルアンモニウムクロライドはエポキシ基の開環重合によりセルロースに4級アミンを付加し、カチオン性を付ける試薬であり、カチオン性を付与することにより繊維などに対する凝集力が増す。

セルロースに対する反応量は中和滴定により求めた。滴定曲線の一例 Fig.7-4 に示す。セルロースの構成グルコース単位 100 個に対し1個の4級アミンが反応した。また、アクリルアミド重合セルロースも同じく構成グルコース単位 100 個に対し1個のアミンが反応した。

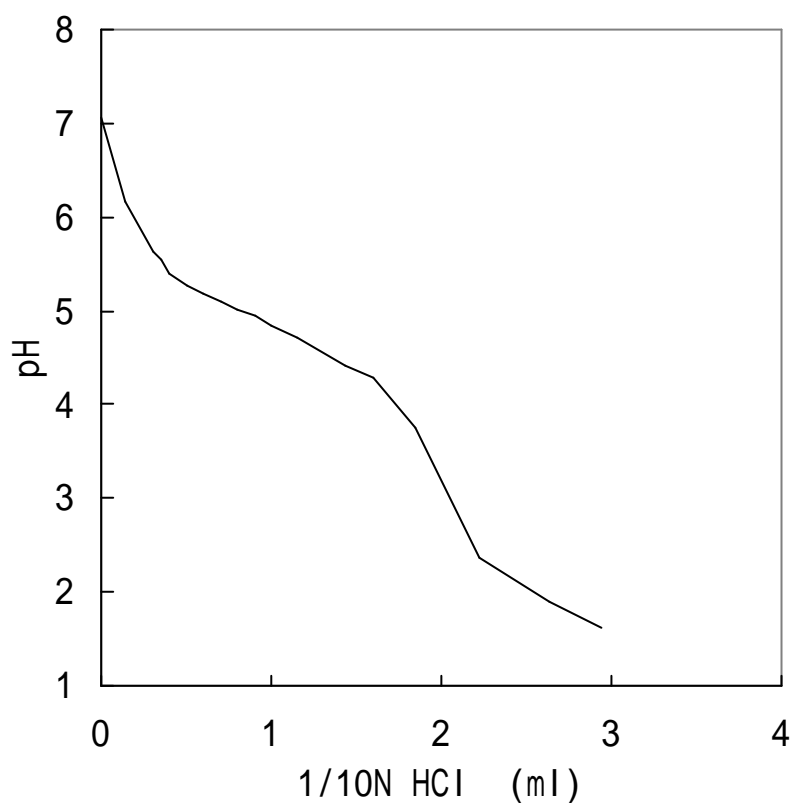


図 7-4 カチオン性セルロースの塩酸中和曲線

7.3.3. 製紙スラッジを用いたアクリルアミド重合セルロースの合成

県内3社から排出される製紙スラッジを使いアクリロニトリルのグラフト重合を行った結果を図7-5に示した。A社、B社の製紙スラッジではグラフト反応が起こりアクリロニトリルのグラフト可能であった。しかし、C社はグラフト反応がほとんど起こらなかった。3社では製造品目が異なり、使用パルプ、薬品が異なっている。A社は木材パルプを使い内添薬品はほとんど使っていない。B社は非木材パルプを使い内添薬品は使っていない。しかし、C社は木材パルプを使っているが印刷用紙を造っている関係でサイズ剤等の内添薬品を使うため、セルロース表面のグルコース構造が内添薬剤で覆われグラフト反応が起こりにくかったと思われる。

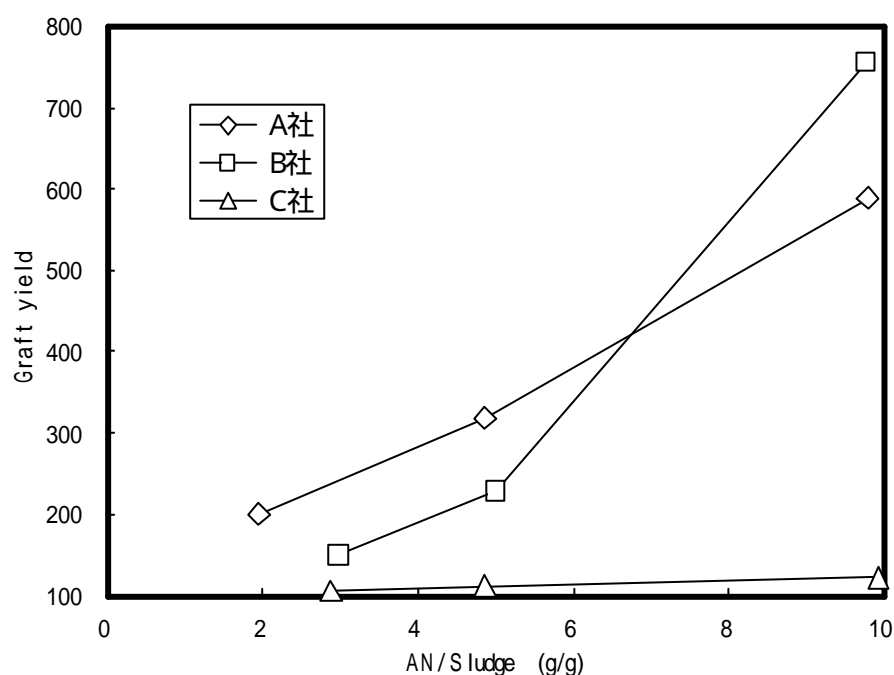


図7-5 製紙スラッジを用いたアクリロニトリルのグラフト重合
Sludge 1g; $\text{Ce}(\text{NH}_4)_2(\text{NO}_3)_6$ 0.2g ; Water 200ml

7.3.4.ろ過試験

図7-5にカオリン濃度2000mg/lの溶液500mlにアクリルアミド重合セルロース2%、アクリルアミド重合セルロース2%と硫酸バンド溶液(1wt%)1ml、およびポリアクリルアミド0.2%を添加し、ろ過した時のろ過時間とろ液量の関係を示した。また、ろ液の濁度を表7-1に示した。ポリアクリルアミドを添加すると500mlろ過に1時間要するが、アクリルアミド重合セルロースを添加すると30分でろ過が可能になる。ろ過後のろ紙を見てみるとポリアクリルアミドを添加した場合、ろ紙表面にポリアクリルアミドから由来する粘着物があるが、セルロースにアクリルアミドを重合したものは粘着物がなくろ過が早くできた。

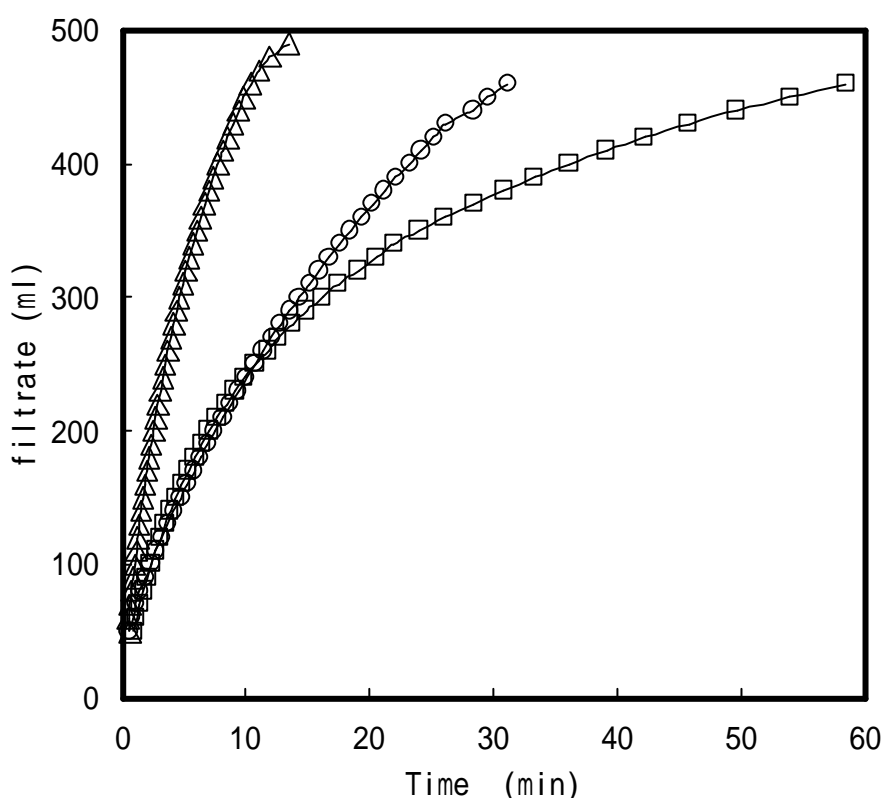


図 7-6 ろ過時間とろ液量の関係

アクリルアミド重合セルロース 2%

アクリルアミド重合セルロース 2% + 硫酸バンド(1wt%)1ml

ポリアクリルアミド 0.2%

しかし、表に示したようにろ液の濁度はポリアクリルアミド添加の場合の 2 に対し、アクリルアミド重合セルロースが 55 と高い値を示した。しかし、添加しない場合の 172 に比べて低い値を示した。アクリルアミド重合セルロースのみで試験を行い、ろ紙を通過するアクリルアミド重合セルロースを測定すると濁度が 3.3 あり一部アクリルアミド重合セルロースがろ紙を通過していることがわかる。アクリルアミド重合セルロースにより形成するフロックが小さく、ろ紙を通過したため考え、硫酸バンドを加えることでフロックを大きくし、濁度を下げる試みを行った。その結果、ろ過に要する時間も 15 分になり、濁度も 24 まで下げられた。

表 7-1 ろ液の濁度

凝集剤の種類と添加量	濁度
添加なし	172
アクリルアミド重合セルロース 2%	55
アクリルアミド重合セルロース 2% 硫酸バンド (10wt%) 1ml	24
ポリアクリルアミド 0.2%	2
アクリルアミド重合セルロースのみ	3.3

7.4.まとめ

セルロースにグラフト重合の手法でアミド基を導入して、凝集沈殿物と水との分離を容易に行え、迅速に処理できる凝集剤の開発を行った。

セルロースにセリウム塩を用いて、グラフト重合によりアクリルアミドの導入を行い、原料セルロースに対し 30% のグラフト体を得られた。セルロースにアクリロニトリルを重合した後に硫酸で処理しアクリルアミド重合セルロースを得た。

アクリルアミド重合セルロースを使いカオリンの凝集ろ過試験を行い硫酸バンドと併用することで迅速にろ過できた。

7 . 5 . 参考文献

- 1) 特開平 10-85799
- 2) 特開平 7-241406
- 3) 特開 2001-19800
- 4) 特開平 5-310801
- 5) Kunj Behari ,Uma Agrawal ,Rima Das; Polymer , 34 , 4557 (1993)

補 1 章 メタクリル酸メチル重合セルロースの紙への利用

補 1 . 1 . はじめに

第 2 章でメタクリル酸メチルをセルロースへグラフト重合した。セルロースへメタクリル酸メチルをグラフト重合することによりセルロースが改質され、熱接着性や撥水性の付与される。メタクリル酸メチルをグラフト重合した材料を用いて紙を作成しその物性を測定した。

補 1 . 2 . 実験

補 1 . 2 . 1 . 材料

製紙用原料には第 2 章の方法で MMA を重量で 100 % グラフト重合したものを用いた。

補 1 . 2 . 2 . 抄紙および試験方法

MMA グラフトセルロースをミキサーで攪拌後、角形シートマシンで抄紙し、プレス後円形乾燥機（110 ）で乾燥した。MMA グラフトセルロースと NBKP パルプを混抄した。抄紙した紙を 120 と 150 で熱キャレンした。抄紙条件と熱処理条件を表補 1-1 に示した。乾時と湿時の引っ張り強さと引裂強さを測定した。

表補 1-1 グラフト紙の抄紙および加熱条件

No.	MMA グラフトセルロース	NBKP パルプ	熱処理条件
-1	100%	-	-
-2	100%	-	120
-3	100%	-	150
-1	90%	10%	-
-2	90%	10%	120
-3	90%	10%	150
-1	50%	50%	-
-2	50%	50%	120
-3	50%	50%	150

補 1 . 2 . 3 . 熱成形

MMA グラフトセルローズからとNBKP パルプを 1 対 1 で混抄したシートを使い神藤金属工業製熱プレス AWFA-37 を用いて幅 10cm 横 23cm 深さ 2cm のトレイを作成した。成形圧 2MPa、成形温度 150 で成形時間 5 分の成形条件で行った。

補 1 . 3 . 結果および考察

補 1 . 3 . 1 . 抄紙

MMA グラフトセルローズを抄紙すると、湿紙の状態の強度がなくシートマシンの金網から剥離する際に破れる。そこで、金網の上に網を置き、網にのせたまま乾燥した。湿時に強度が低下する原因としては、紙は繊維同士が水素結合により強度を保っているが、セルローズに MMA をグラフト重合したことにより、水素結合力が低下したと思われる。NBKP パルプを混抄することにより湿紙の強度が上がり、金網から取っても破れなかった。

補 1 . 3 . 2 . 紙の物性

表補 1-2 に紙の物性を示した。乾時引張強さは MMA グラフトセルローズ単独の場合、繊維同士の水素結合力が低く、パルプを混抄したものと比べ弱い。しかし、熱処理を行うことにより乾時引張強さは強くなる。また、湿時引張強さは熱処理を行わないと弱いですが、熱処理により強くなり、十分な強度が得られた。しかし、引裂強さは MMA グラフトセルローズから抄紙した紙は弱く、熱処理によっても強くないが、パルプと混抄する事により使用に耐えられる紙ができる。

表補 1-2 MMA グラフトセルローズから作った紙の物性

No.	坪量 (g/cm ²)	厚さ (mm)	乾時引張強さ (g)	湿時引張強さ [*] (g)	引裂強さ (g)
-1	53.1	0.241	153	40	8
-2	51.8	0.070	344	157	-
-3	49.3	0.067	757	412	8
-1	67.2	0.277	574	106	20
-2	66.1	0.091	1222	346	21
-3	65.0	0.087	1880	737	19
-1	60.3	0.198	789	71	37
-2	63.9	0.082	1190	120	50
-3	62.2	0.074	1360	170	52

* 湿時引張強さ：10 分間水に浸漬後余分な水分を濾紙で吸い取り後測定

補 1 . 3 . 3 . 熱成形

熱成形性で深絞りを行うと、絞り部分にしわができることがある。普通のシートを使って作ったトレイの角の部分にしわができた。しかし、MMA グラフトセルローズから作ったシートを使うと、成形性がよく角の絞り部分にしわのないトレイができた。MMA をセルローズにグラフト重合させたパルプから作ったシートは熱加工性がよい。

補 1 . 4 . まとめ

MMA グラフトセルローズを使った紙を作り物性を測定した。

MMA をグラフト重合したパルプから作った紙は熱加工することにより湿時の強度を増すことができた。また、このシートは熱成形性も良かった。

補2章 グラフト反応用水のリサイクル性

補2.1. はじめに

第3章で木材へのメタクリル酸メチルのグラフト重合において、グルタルアルデヒドを使うことにより木材のラジカル重合禁止成分の影響を除きえることを述べた。反応後のろ過液の再利用について検討した。

補2.2. 実験

第3章で木材とグルタルアルデヒドを反応させた後 MMA を反応させ、ろ過したろ過液を反応液に使った。木粉 10g を 500ml 三角フラスコに入れ、所定量のろ過液を加えた後に、0.1 モル塩酸で pH を調整した。次に、所定量のグルタルアルデヒドを加え、24 時間前処理した木粉懸濁液に、所定量の MMA、硝酸アンモニウムセリウムを加え、スターラーで攪拌しながら窒素雰囲気下で重合反応を行った。

補2.3. 結果と考察

重合反応を行った後、ろ過液に水を追加して 500ml とした。このろ過液を使い、木材への MMA のグラフト重合を行ったところ、グラフト重合は起こらなかった。グルタルアルデヒド量が1回目の処理により消費されたと考え、グルタルアルデヒドをろ過液に 5ml 添加して反応を行った。グルタルアルデヒド添加量が、ろ過液 500ml に対し 5ml で、木材へのグラフト重合が起こった。

表補 2-1 グルタルアルデヒド添加量とグラフト重合物

グルタルアルデヒド添加量 (ml)	グラフト重合物
0	×
5	

ろ過液を再利用すると木材着色成分が溶出し茶色を帯びてくる。この着色成分がグラフト重合に悪影響を与える可能性があるので、同じろ過液を使い、減少した量の水を再度追加して木材への MMA のグラフト重合を連続して行った。その結果、5 回まで同じろ過液を使い MMA のグラフト重合を行ったが、それぞれのグルタルアルデヒド（25% 溶液）を 5ml 追加するだけで問題なくグラフト反応は起こった。最終のろ過液は濃い茶色をしているが MMA をグラフトした木材の色は 1 回目と 5 回目では変わりがなかった。

補 2 . 4 . まとめ

木材への MMA のグラフト重合ろ過液の循環使用の検討を行った。反応に使用したろ過液は再使用、再々使用によって茶色を帯びて、そのままではグラフト重合は起きなかったが、グルタルアルデヒドを追加することにより再利用が可能になった。

補 3 章 スギ抽出物質のラジカル消去能

補 3 . 1 . はじめに

第 3 章で、木材への MMA のグラフト重合を行う際、木材を前処理なしに重合を行っても、グラフト重合物は得られないと報告した。この結果から、当初の予測通り木材中には発生ラジカルを消去する物質が含まれていると推測される。そこで、スギの抽出物のラジカル消去能について検討した。

補 3 . 2 . 実験

補 3 . 2 . 1 . 抽出および分画

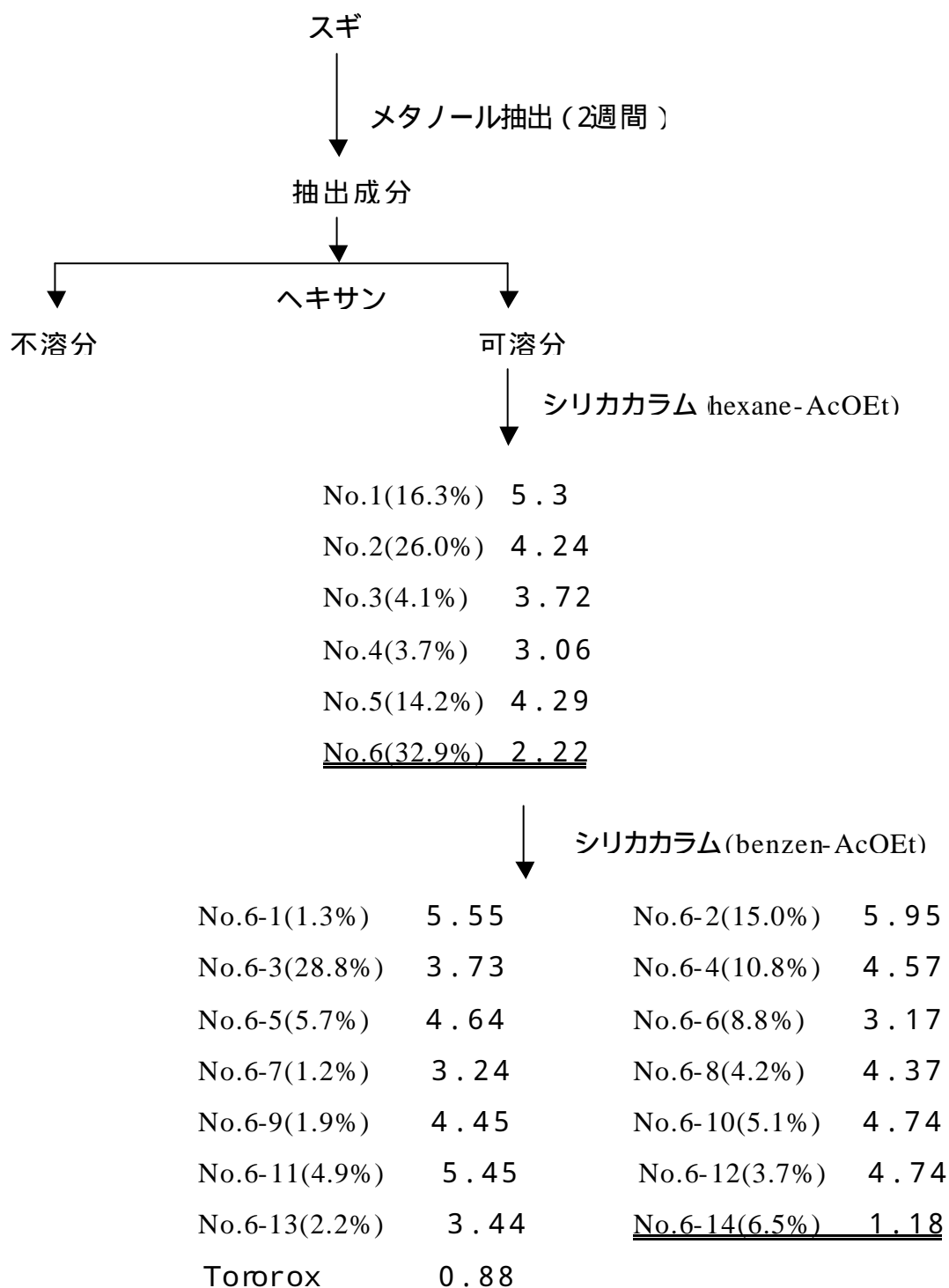
スギに対し 3 倍量（重量）のメタノールを加え後、2 週間後にろ過し、メタノールをロータリーエバポレーターで除去しスギ抽出物を得た。この抽出中にはタール状の物質を含んでいるので、ヘキサン可溶分と不溶分に分離し、ヘキサン可溶分をラジカル消去活性測定試料とした。このヘキサン可溶分をシリカカラムを使い分画した。

補 3 . 2 . 2 . ラジカル消去能の測定

E S R 装置（日本電子 JES-FA）を用い活性酸素（スーパーオキサイド）の消去能を調べた。スーパーオキサイドラジカルはヒポキサンチンノキシダーゼの発生系を用いた。

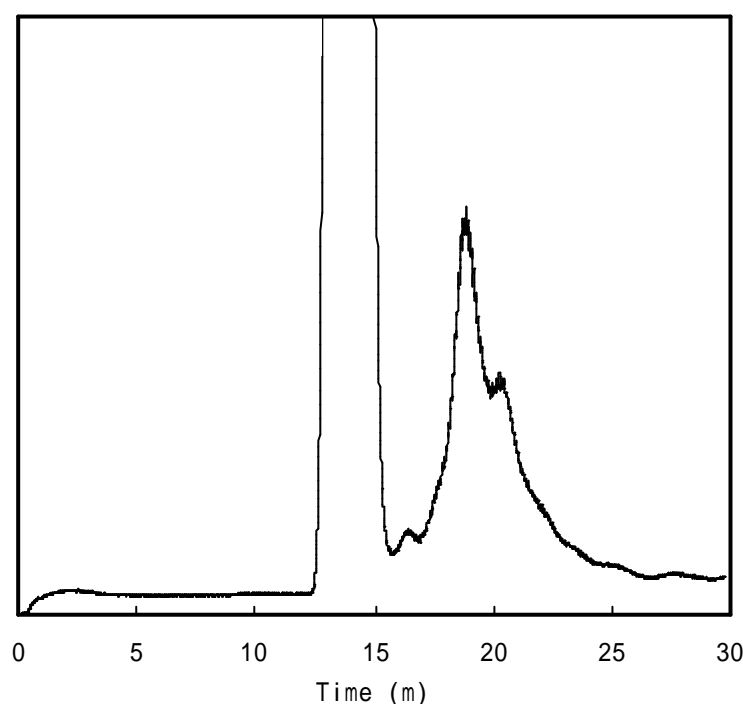
補 3 . 3 . 結果と考察

スギからの抽出物が原料に対し 3% 得られた。抽出物からヘキサン可溶分が 82% 得られた。ヘキサン可溶分をシリカカラムにより分画した結果と、各分画のスーパーオキサイドラジカル消去能を図補 3-1 に示した。シリカカラムから溶出順に番号を付け最後に溶出した No.6 の分画成分にラジカル消去活性が見られた。No.6 分画成分をさらに 14 分画しラジカル消去活性を測定した。その結果、No.6-14 成分の活性が一番強く、比較試料に使った水溶性ビタミン E



図補 3-1 スギ抽出物の各分画成分とラジカル消去活性

(trorox) の 0.89 に近い 1.18 を示した。最後に溶出した成分に強い活性が見られ生理活性を示す成分は極性が強い試料と思われる。No.6-14 成分のガスクロマトグラムを図補 3-2 に示した。分画成分は完全には単離されてなく数成分を含んでいる。このように強いラジカル消去能をスギ抽出物が示し、この物質の構造が決まれば、酸化防止剤などの用途も考えられ、機能性食品への利用の道が開かれてくる。



図補 3-2 スギ抽出物分画成分 No.6-14 のガスクロマトグラム

補 3 . 4 . まとめ

スギへの MMA のグラフト重合が直接起こらない原因を調べるため、スギ抽出物のラジカル消去能をしらべた。その結果、スギ抽出物には強いラジカル消去能が認められ、スギ抽出物が機能性飲料あるいは機能性食品など幅広く利用できる天然素材になる可能性がある。

第 8 章 結論

本研究は未利用の木質系材料を利用するため、木質系材料とポリマーとをハイブリッド化するプロセスを検討すると同時に、木質系材料の特長を残した新規材料の開発を行った。

本研究は、木質系材料にセルロース（パルプ）、スギ木粉を使い、化学修飾法を施して熱接着できる木材誘導体調製法の確立を目指した。具体的には Ce^{4+} によるグラフト重合、および反応性ポリマーエマルジョンと木材の反応を実施した。また、 Ce^{4+} によるグラフト重合で、セルロース系の不均一系凝集剤の開発を行った。その結果、本研究で採用したグラフト重合の手法は木質系材料に新たな性質を与える有効な方法であるという結論を得た。

各章の概要は以下のとおりである。

第 1 章は「序論」であり、この研究を行うに至った背景と動機、この研究の意義について述べた。

第 2 章「パルプへのメタクリル酸メチルのグラフト重合」では Ce^{4+} を用いるセルロースへの MMA のグラフト重合について述べた。

Ce^{4+} を用いると容易にセルロースにメタクリル酸メチルをグラフト重合させることができる。また、成形温度を下げる目的でアクリル酸ブチルと共重合させても支障なく重合体を得られた。また、セルロースが主成分である紙、不織布も Ce^{4+} を用いて MMA をグラフト重合させることが可能であった。

第 3 章「木材へのメタクリル酸メチルのグラフト重合」では Ce^{4+} を用いるスギ粉体への MMA のグラフト重合について述べた。

木材中に含まれる物質が重合禁止剤として働くため、グラフト体は得られなかった。ヘキサメチレンテトラミンあるいはグルタルアルデヒドで木粉を処理することにより、 Ce^{4+} を用いて MMA の木粉へ

のグラフト重合が可能になった。ヘキサメチレンテトラミン処理では、木粉に対し Ce^{4+} の量が、5 倍以上必要であったが、グルタルアルデヒドを使った前処理では、十分な時間（16 時間）木粉とグルタルアルデヒドを反応させた後にグラフト重合すると、もとの原料にたいし 110wt% のグラフト体を得られた。

第 4 章「メタクリル酸メチルグラフト重合セルロースの特性」では、MMA をグラフトしたセルロースの物性について述べた。

MMA グラフトセルロースの熱成形体の曲げ強さは成形温度 130 で 60MPa あり、アクリル酸ブチルを共重合することで成形温度を下げることができ、曲げ強さも増加した。

生分解性試験の結果、重量、寸法は 1 6 ヶ月では大きく変化しなかったが、引っ張り強さは 1 6 ヶ月で約半分になった。

第 5 章「メタクリル酸メチルグラフト木材成形体の物性」では、MMA をグラフト重合させた木粉を用いて、熱成形により成形体を作成し、その物性について述べた。

木粉に MMA をグラフト重合させることにより、単に木粉と PMMA を混合した成形物に比べ、同じ成形温度では曲げ強さを強くすることができた。成形温度 170 の場合で比較すると、木粉と PMMA を混合したものに比べ、MMA をグラフト重合した木粉に同じ量の PMMA を混入して成形した物では、曲げ強さが 10MPa 大きくなった。

MMA をグラフト重合したことにより、吸水率が下がり耐水性を向上させることができた。また、寸法安定性も向上し温度 25 で湿度を 50% から 90% まで変化させても 1% しか変化しなかった。

熱伝導率が木材とほぼ等しい材料が得られ、木材と同じ程度の断熱、保温性が期待できる。熱分解により原料モノマーをほぼ 100% 回収できた。

第6章「縮合反応による木材とメチルメタクリレート誘導体の反応」では反応性ポリマーエマルジョンと木材との反応による木材の改質について述べた。

反応性ポリマーエマルジョンとして、メタクリル酸グリシジル、アクリル酸、メタクリル酸メチル、アクリル酸ブチルのサ - ファクタントフリ - 共重合により作成したポリマーエマルジョンを使い木材の改質を行った。木材の半量の官能性ポリマー（固形分）と反応させることにより、成形温度 130 においても曲げ強さ 40MPa を示し、木材と PMMA との単なる混合成形体の曲げ強さ 10MPa に対し、4 倍の曲げ強さを示した。官能性ポリマーの組成には最適値があり、メタクリル酸メチルの量に対し、メタクリル酸グリシジル、アクリル酸ブチルをともに 10% 加えたものが低温での熱加工性、曲げ強さ、耐水性とも最高値を示した。

第7章「セルロースを出発原料とした凝集剤の開発」ではセルロースから調製した不均一凝集剤について述べた。

セルロースに Ce^{4+} を使いグラフト重合の手法でアミド基を導入して、凝集沈殿物と水との分離を容易に行え、迅速に処理できる凝集剤の開発を行った。セルロースへのグラフト重合によりアクリルアミドの導入を行い、原料セルロースに対し 30% のグラフト体を得られた。セルロースにアクリロニトリルを重合した後に硫酸で処理しアクリルアミド重合セルロースを得た。アクリルアミド重合セルロースを使い、カオリンの凝集ろ過試験を行い硫酸バンドと併用することで迅速にろ過できた。

補1章では MMA をグラフト重合したパルプから作った紙の物性について述べた。

MMA をグラフト重合したパルプから作った紙はそのままでは繊維同士の結合力が弱いですが、熱加工することにより強度が増し、湿時の強度も増すことができた。また、このシートは熱成形性も良好であ

った。

補 2 章ではグルタルアルデヒドを用いて木材を処理した後、 Ce^{4+} により MMA をグラフト重合した後の、ろ過液の再利用について述べた。

重合後のろ過液は消費されたグルタルアルデヒドを追加することにより再利用することが可能であった。

補 3 章では、スギ抽出物のラジカル消去能について述べた。

スギ抽出物の分画成分は水溶性ビタミン E と同じ程度の強いラジカル消去能を持っていることを見いだした。

謝辞

本研究の遂行にあたり、終始懇切丁寧な御教示、御指導賜りました指導教官福富元教授には厚く御礼申し上げます。

日常の勤務の傍ら本研究を遂行するにあたって、多大な御協力、御理解を頂いた高知県工業技術センター資源環境部職員の皆様、並びにセンター職員皆様に深く感謝の意を表します。